LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIIe. — IIe PARTIE

CINQUANTE-QUATRIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

54
1899

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-QUATRIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1899

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIIe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIIe — IIe PARTIE

Livraison 691 **JUILLET** **Année 1899**

LA PURINE ET SES DÉRIVÉS

Le savant chimiste de Berlin, Emile Fischer, vient de publier dans les *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXII, p. 475, un mémoire d'ensemble sur les remarquables recherches qu'il a faites sur le groupe urique, le groupe de la xanthine, etc.

Le plus important résultat théorique de ce formidable travail est certainement d'avoir pu rattacher les différents corps provenant du travail cellulaire animal ou végétal à un même noyau type auquel l'auteur a donné le nom de *purine* et qu'il a isolé en nature :

L'acide urique, la xanthine, l'hypoxanthine, la caféine, l'adénine, la guanine ne sont autre chose que des dérivés immédiats de cette *purine*.

C'est ainsi que l'hypoxanthine est une oxypurine, la xanthine est une dioxypurine, la théophylline, la théobromine, la paraxanthine sont des dioxypurines diméthylées, l'adénine est une aminopurine, la guanine est une amino-oxypurine, etc.

Non seulement tous les corps connus de ces différents groupes se sont trouvés reliés logiquement, mais les méthodes de synthèse se sont trouvées propres à créer des nouveaux corps analogues à ceux que la nature nous avait tout d'abord offerts, et qui ont pu être ensuite identifiés avec d'autres corps isolés dans des recherches purement physiologiques.

C'est ainsi que l'épiguanine a été reconnue identique avec la méthylguanine de synthèse directe. Et, à cet égard, rien ne nous permet de prévoir l'importance que pourra prendre dans l'avenir cette accumulation de documents et de méthodes systématiques.

Enfin, au point de vue pratique, les corps d'une obtention difficile comme l'hétéroxanthine, l'adénine, l'hypoxanthine, la paraxanthine, la théophylline se rangent maintenant parmi les corps que l'on peut obtenir dans le Laboratoire. La sanction la plus tangible de ces résultats a été la fabrication industrielle actuellement acquise de la caféine et de la théobromine officinales. A ce triple point de vue, ce mémoire, qui marque une nouvelle étape dans les progrès de la chimie organique, méritait d'être mis intégralement sous les yeux des lecteurs du *Moniteur Scientifique*.

L. J. Simon.

Synthèses dans le groupe de la purine

Par **M. Emile Fischer**

Maintenant que j'ai reconnu que la purine est le corps fondamental d'où dérivent l'acide urique et les corps xanthiques qui en sont voisins, le moment me paraît venu de rassembler en un mémoire les nombreux travaux que j'ai publiés sur ce sujet depuis dix-huit ans. Puisque l'édification synthétique de ce groupe est terminée, au moins pour la partie la plus importante, et qu'en conséquence l'histoire de l'acide urique y a trouvé une certaine conclusion, il est opportun de faire un aperçu historique des faits chimiques les plus importants dans ce domaine, qui intéresse également la chimie, la biologie et les arts.

L'acide urique fut découvert en 1776 par Karl Wilhelm Scheele dans les calculs urinaires et dans l'urine de l'homme. En lisant son mémoire (1) aussi court qu'instructif, on est surpris de voir la simplicité des moyens qui suffirent à ce grand chercheur pour établir en toute rigueur les propriétés chimiques les plus importantes du nouveau corps.

Il démontre son caractère acide par sa solubilité dans les alcalis et l'eau de chaux ; il est précipité de ces solutions par d'autres acides faibles, et c'est là, comme on le sait, un procédé commode pour le

---

(1) *Examen chemicum calculi urinari.* Opuscula II, 73, 79. — Voir aussi Lorenz Crell : *Les plus récentes découvertes en chimie*, III, p. 227.

purifier. Dans la distillation sèche il observe la formation de charbon, de carbonate d'ammonium et d'un nouvel acide, volatil, très soluble dans l'eau chaude (l'acide cyanurique actuel). L'acide chlorhydrique bouillant n'avait pas d'action. L'acide sulfurique concentré et chaud le décomposait avec formation de gaz carbonique et sulfureux. La solution argentique précipitait en noir par sa solution alcaline.

Mais la réaction la plus remarquable était celle de l'acide azotique ou de l'eau régale, car il se dissolvait aussitôt en écumant : la liqueur obtenue colorait la peau en rouge et donnait par évaporation un résidu rouge caractéristique. On voit que ces observations aussi brèves que précises indiquent les métamorphoses les plus importantes de l'acide urique et en même temps les caractères qui sont encore employés aujourd'hui pour le reconnaître.

Simultanément et indépendamment de Scheele, son célèbre compatriote Torbern Bergmann (1) découvrit l'acide urique dans les calculs urinaires. Mais il reconnut la priorité de la découverte de son élève et ami dont le travail avait paru un peu avant le sien, et se contenta de confirmer ses résultats et de les compléter sur quelques points secondaires.

Peu après les deux savants suédois, dans le siècle précédent, A. F. Fourcroy (2) s'est occupé de l'acide urique. Il décrit plus exactement que ne l'avaient fait ceux-ci les propriétés physiques du produit pur ; il observe la formation d'acide prussique dans sa distillation sèche, il constate que l'acide chlorhydrique produit la même décomposition que l'acide azotique et propose pour le corps que Scheele avait laissé sans dénomination le nom d'acide lithique et plus tard d'acide urique.

Enfin il défend la conception de Scheele et Bergmann contre la critique erronée de Pearson. Ensuite, il paraît avoir fait l'observation importante qu'il se forme de l'urée dans la décomposition de l'acide urique par l'acide chlorhydrique (3). Son travail ultérieur, dans lequel il indique la formation d'acide malique dans cette réaction, n'a pas reçu de confirmation.

C'est Pearson qui a démontré (4) la présence si importante au point de vue médical de l'acide urique dans les concrétions arthritiques ou pierres arthritiques.

Un peu plus tard Fourcroy et Vauquelin (5) le découvrirent dans les excréments d'oiseaux et en quantité relativement considérable (25 pour 100 du poids total) dans le guano des îles du Sud que A. de Humboldt avait soumis à leurs recherches et qui est encore aujourd'hui la matière première la plus commode pour la préparation de cet acide.

Enfin, en 1815, William Prout (6) fit l'observation curieuse que les excréments du boa constrictor renfermaient 90 °/₀ d'acide urique uni partiellement avec de l'ammoniaque et de la potasse et depuis cette époque les excréments de serpent constituent la source la plus recherchée pour obtenir l'acide urique sur une échelle restreinte.

La réaction remarquable de l'acide azotique sur l'acide urique dans laquelle se formait, d'après Scheele et Bergmann, d'abord une liqueur incolore et par évaporation de celle-ci une matière colorée en rouge, fut en 1818 l'objet de recherches simultanées de G. Brugnatelli (7) et de William Prout. Le premier y découvrit une combinaison cristallisée incolore et la nomma *acido ossieritrico* (alloxane actuelle). Le dernier montra que par neutralisation de la solution nitrique incolore au moyen d'ammoniaque et évaporation il se forme en grande quantité de magnifiques cristaux colorés qu'il reconnut être le sel ammoniacal d'un nouvel acide et qu'il nomma en conséquence purpurate d'ammoniaque (8).

Une nouvelle et intéressante relation de l'acide urique avec d'autres combinaisons organiques azotées plus simples fut trouvée en 1829 (9) par Frédéric Wöhler : d'une part, l'acide sublimé obtenu par Scheele dans la distillation sèche et qu'on avait nommé jusque-là pyro urique n'est autre que l'acide cyanurique préparé un an avant par Serullas à partir du chlorure cyanurique ; d'autre part, à côté de ce composé, se forme dans la même réaction une grande quantité d'urée, comme Fourcroy et Vauquelin l'avaient fait pressentir dès 1808.

Ce n'est que cinquante-huit ans après la découverte de l'acide urique que, simultanément, Justus Liebig (10) et E. Mitscherlich (11) arrivèrent à fixer définitivement sa composion élémentaire et à en déduire sa formule $C^5H^4A^4O^3$.

Après avoir pénétré par des côtés différents dans l'histoire de l'acide, Wöhler et Liebig se mirent à travailler ensemble et le fruit de cette collaboration fut « les grandes recherches sur la nature de l'acide urique » (12) qui excitèrent la plus grande admiration chez leurs contemporains et qui resteront le modèle d'études systématiques d'une combinaison organique naturelle. La transformation de l'acide urique par le peroxyde de plomb leur fournit l'allantoïne découverte depuis longtemps dans le liquide amniotique de la vache (13). Entre leurs mains, la méthode d'oxydation de l'acide urique par l'acide azotique fut particulièrement féconde. Ils le virent se décomposer sous l'action mesurée de cet oxydant en urée et alloxane, substance déjà décrite par Brugnatelli, mais complètement oubliée depuis et dont la composition ne fut établie définitivement que par leurs analyses précises.

---

(1) *Ospucula, IV* 387 et Crell (voir plus haut) III, p. 232. — (2) *Annales de Chimie*, 16, 113 (1793).
(3) *Annales du Marsium*, I, 98 (1802) : Sur le nombre, la nature et les caractères distinctifs des différents matériaux qui forment les calculs, les bézoards et les diverses concrétions des animaux.
(4) *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, 1798, 15. *Journal général de chimie* de Scherer, I, 75. Dans le *Traité de Chimie physiologique* de R. Neumeister (2e édition, p. 681) on annonce que M. H. Wollaston a fait la même observation. Mais je n'ai pu trouver la communication originale.
(5) *Annales de Chimie*, 56, 258 (1805). Sur le guano, ou sur l'engrais naturel des îlots de la mer du Sud, près des côtes du Pérou.
(6) Thomson. — *Annales of Phylosophy*, 5, 413. Analyses of the excrements of the Boa Constrictor.
(7) *Giornale di Fisica, Chemica etc., di Brugnatelli*, II 17, 38, et 117. *Osservazioni sopra varj congiamenti che arvengon o nall'ossiurico (ac. urico) trattato coll ossiettonoso (ac. nitroso).*
(8) *Philosophical Transactions*, 1818, 420.
(9) Poggendoffs. — *Ann.* 15, 619. Sur la décomposition de l'urée et de l'acide urique à haute température.
(10) *Ann. de Chim. et Pharm.*, 10, 47, (1834). — (11) Poggendoffs. — *Ann.* 33, 335.
(12) *Ann. Chem. Pharm.*, 26, 241, (1838). — (13) Buniva et Vauquelin. — *Ann. de Chim.*, 33, 269, (1799).

L'étude systématique plus complète de cette substance si éminemment capable de transformations leur fournit l'alloxanthine, l'acide dialurique, l'acide alloxanique, l'acide thionurique, l'uramile, l'acide parabanique, l'acide oxalurique, l'acide mésoxalique, l'acide mycomélique et l'acide uramilique, et ils établirent entre tous ces corps des relations simples de composition et de formation. Enfin, c'est sur une recherche profonde sur le purpurate d'ammoniaque ou murexide, comme ils l'avaient nommé, que se termina ce travail remarquable, duquel Berzélius, dit, dans sa revue annuelle, qu'il surpasse encore en intérêt le travail des mêmes savants sur l'essence d'amandes amères, et qu'il n'y a pas d'exemples d'un tel domaine de corps nouveaux découverts et analysés.

On comprend facilement qu'après un travail aussi approfondi il se soit produit un temps d'arrêt dans l'étude de l'acide urique. Les vingt années qui suivent apportent une publication importante de A. Schlieper (*Ann. Chem. Pharm.* 55, 251 et 56, 1-1845). « Sur de nouveaux produits de décomposition de l'acide urique » parmi lesquels l'acide hyduritique et l'acide dilituriquc présentent un intérêt particulier, parce qu'ils forment un lien entre le travail de Wöhler et Liebig et les recherches si fécondes et du même ordre d'Adolf Bæyer sur le groupe urique (*Ann. Chem. Pharm.* 127-1 et 199, 130, 129, 131, 291, 1863-1864).

Nous leur devons la connaissance plus précise des deux derniers acides, la découverte de l'acide barbiturique, de ses dérivés bromés, de l'acide violurique, remarquable par ses sels magnifiques, et de la violantine, des acides nitroso et amido-malonique qui sont reliés les uns aux autres et avec l'alloxane et l'uramile par de nombreuses réactions. La constitution de tous les termes du groupe de l'alloxane a été éclairée si brillamment, dans le sens des conceptions actuelles, par leurs observations, que le temps n'y a plus rien modifié. Baeyer est aussi le premier qui inaugura dans ce domaine la méthode synthétique. Revenant sur un essai négatif de Wöhler et Liebig, il montra en commun avec Schlieper la transformation de l'uramile par le cyanate de potassium en acide pseudo-urique. Enfin il réussit à réaliser à partir de la bromacétylurée la synthèse de l'hydantoïne qu'il avait obtenue tout d'abord par réduction de l'allantoïne : il réalisait ainsi la première synthèse totale d'un terme du groupe parabanique.

Parmi les autres métamorphoses de l'acide urique il faut mentionner la transformation en acide uroxamique (Städeler, *Ann. Chem. Pharm.* 78, 286, 1851) et acide oxonique (Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* 175, 230, 1875) et enfin le dédoublement observé également par Strecker en 1868, en acide carbonique, ammoniaque et glycocolle (*Ann. Chem. Pharm.* 146, 142, 1868) qui a donné d'une part l'idée de la synthèse de l'acide urique d'Horbaczewst. et a rendu d'autre part de grands services par l'étude des acides uriques alcoylés. Le premier travail superficiel relatif à la préparation de tels dérivés alcoylés est dû à Drygin (*Jahres Berichte f. Chemie* 1864, 629) mais c'est aux travaux de Hill et Mabery (*Amer. Chem. Journ.* 2, 305 et *Berichte*, 9, 370, 1876) que nous devons la connaissance précise d'un acide monométhylurique et d'un acide diméthylurique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la synthèse des termes du groupe urique a son premier exemple dans la préparation artificielle de l'hydantoïne. Après celui-ci nous trouvons la synthèse de l'acide parabanique à partir de l'acide oxalurique et à partir des uréïdes de l'acide pyruvique ([1]), celle de l'acide barbiturique ([2]) à partir de l'acide malonique et de l'urée (Grimaux, 1878) et celle de l'acide diméthylbarbiturique ([3]) (Mulder, 1879).

Parmi les combinaisons du groupe urique que l'on rencontre dans la nature, l'allantoïne fut réalisée synthétiquement par Grimaux ([4]) à partir de l'urée et de l'acide glyoxylique ; nous devons au même savant la préparation des combinaisons telles que le pyruvile à partir de l'urée et de l'acide pyruvique ([5]). En 1882, Horbaczewski réalisa la première synthèse de l'acide urique au moyen de l'urée et du glycocolle ([6]) et un peu plus tard par fusion de l'urée avec l'amide trichlorolactique ([7]). Sans diminuer le mérite de ce chimiste qui résolut d'une façon si heureuse et pour la première fois un problème cherché si souvent en vain, on peut dire que les méthodes qu'il a choisies, qui exigeaient l'emploi de températures élevées et avaient comme conséquence des réactions d'une nature complexe, n'ont apporté aucune vue nouvelle sur la nature de l'acide urique et sont restées infécondes pour la solution des autres questions synthétiques.

La seconde synthèse de l'acide urique de Behrend et Roosen ([8]) est incomparablement plus clairvoyante et par conséquent plus importante. D'une manière analogue à la synthèse effectuée par Grimaux des combinaisons du pyruvile à partir de l'acide pyruvique et de l'urée, ils combinèrent l'éther acétylacétique avec l'urée et obtinrent ainsi, d'abord le méthyluracyle, puis l'acide isobarbiturique et l'acide isodialurique qui enfin put être combiné avec l'urée pour donner l'acide urique.

Enfin, la plus récente et la plus simple des synthèses de l'acide urique que nous avons trouvée, M. Ach et moi, en 1896 ([9]) se rattache aux essais anciens de Baeyer et Schlieper ; nous avons réussi à fixer sur l'acide pseudo-urique les éléments de l'eau par fusion avec l'acide oxalique ou mieux par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré. De cette manière, d'une part l'acide urique se trouvait rattaché de nouveau synthétiquement à l'alloxane, d'autre part cette méthode se trouve être d'une application générale pour l'obtention des acides uriques alcoylés.

Les considérations sur la constitution de l'acide urique et de ses produits méthylés ont été très nombreuses depuis le travail de Wöhler et Liebig et ont revêtu diverses formes variant avec la différence des conceptions générales.

C'est aux recherches de Baeyer que nous devons essentiellement les formules de structure des

---

(1) Grimaux. — (*Ann. Chim. Phys.* [5] 11, 356 (1877). Ponomarew. — (*Bull. Soc. Chim.* [2] 18, 97) avait déjà indiqué une synthèse de l'acide parabanique à partir de l'acide oxalique et de l'urée, mais la description de son produit et l'analyse semblent indiquer qu'il n'a pas eu d'acide parabanique entre les mains.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, [5] 17, 276. — (3) *Berichte*, 12, 465. — (4) *Comptes rendus*, 83, 62.

(5) *Ann. Chim. Phys.*, [5] 11, 556. — (6) *Monatschrif. Chemie*, 1882, 796 et 1885, 356.

(7) *Monatschrift Chemie*, 1887, 201. — (8) *Ann. d. Chem.* 251, 235 (1888). — (9) *Berichte*, 28, 2473.

membres du groupe de l'alloxane actuellement acceptées. Parmi les nombreuses formules de structure de l'acide urique, il n'en est que deux qui aient reçu l'adhésion générale et qui soient mentionnées côte à côte depuis une dizaine d'années, parce que les faits les ont à peu près également justifiées. Ce sont les formules de Médicus ([1]) et de Fittig ([2]).

```
AzH — CO                    AzH ——— CAzH
|     |                     |      / |  \
CO    C — AzH               CO   CO  |   CO
|     ‖      \              |      \ |  /
|     ‖       >CO           |       \| /
AzH — C — AzH               AzH ——— CAzH
   Médicus                     Fittig.
```

Mes recherches sur les dérivés méthylés de l'acide urique, en apportant la preuve de l'existence de deux acides monométhyluriques isomères, ont décidé en faveur de la formule de Médicus ([3]). Je reviendrai plus tard en détail sur le point de savoir jusqu'où elle se tient en accord avec les faits connus jusqu'ici.

La xanthine que Marcet découvrit en 1817 dans un calcul urinaire, et qu'il nomma acide xanthique, est liée étroitement à l'acide urique ([4]). Wöhler et Liebig ([5]) déterminèrent sa composition, qui diffère de celle de l'acide urique par un atome d'oxygène en moins, et ils la nommèrent oxyde urique. L'hypothèse qu'ils émirent qu'elle existe également dans l'urine n'a été confirmée que beaucoup plus tard. La présence de la base dans le tissu musculaire et dans la glande pancréatique a été reconnue par Scherer ([6]) et nous savons maintenant qu'elle est extrêmement répandue dans l'organisme naturel. La similitude avec l'acide urique a conduit visiblement à considérer la xanthine, et plus tard l'hypoxanthine comme des produits de la métamorphose régressive des produits azotés.

C'est Strecker ([7]) qui tout d'abord apporta la preuve que la xanthine doit être considérée comme un produit de réduction de l'acide urique ; mais sa donnée préliminaire, à savoir que l'acide urique peut être transformé en xanthine par l'amalgame de sodium, n'a pas été confirmée ([8]). Cette question ne fut tranchée que par la synthèse que j'ai effectuée ([9]) de la xanthine, longtemps après que j'eus prouvé son dédoublement en alloxane et urée et son homologie avec la théobromine et la caféine ([10]). Une indication plus ancienne de A. Gautier sur la formation de xanthine à partir de l'acide urique est restée jusqu'ici douteuse ([11]), car je n'ai pas réussi ([12]) à obtenir la base par cette voie, et les nouvelles expériences annoncées par M. Gautier ([13]) sur ce processus n'ont pas été publiées jusqu'ici.

On connaît aujourd'hui cinq dérivés méthylés naturels de la xanthine. Le plus ancien et le plus important est la caféine. Sa découverte dans le café est habituellement attribuée à Robiquet, Pelletier et Caventou ([14]) (1821). Mais en réalité la première communication sur ce sujet est due à Ferd. Runge qui l'a décrite sous le nom de base du café dans ses « Chemische Entdeckungen » (Berlin, 1820, p. 144) ; mais il semble qu'il ne l'a pas eue tout à fait pure entre les mains. Ce sont les analyses de Jobst ([15]) en 1838 qui permirent de l'identifier avec la théine isolée du thé par Oudry ([16]). La première observation qui montra la parenté de la base avec l'acide urique est due à Stenhouse ([17]) qui la découvrit également dans le thé du Paraguay. Par oxydation avec l'acide azotique il en retira en particulier une substance qui fournit avec l'ammoniaque une couleur pourpre analogue à la murexide et aussi une substance bien cristallisée qu'il nomme la nitrothéine — la cholestrophane actuelle — que Gerhardt caractérisa comme acide diméthylparabanique et que Strecker ([18]) obtint en effet par méthylation de l'acide parabanique. Les résultats de Stenhouse ont été complétés par Rochleder ([19]). En traitant la base par le chlore en solution aqueuse, il découvrit la chlorocaféine, et en outre, comme produits de dédoublement, la méthylamine (qu'il nomma formyline) et l'acide amalique si semblable à l'alloxanthine et qui fut caractérisé plus tard par Strecker ([20]) comme un dérivé méthylé de l'alloxanthine.

Dans le dédoublement de la caféine par l'hydrate de baryte, Strecker ([21]) trouva la caféidine dont O. Schulten ([22]) puis Rosengarten et Strecker ([23]) étudièrent la décomposition ultérieure en acide carbonique, acide formique, méthylamine et sarcosine.

Dans des expériences se rattachant à celles de Stenhouse et Rochleder j'ai constaté ([24]) la décomposition de la caféine par le chlore et l'eau en diméthylalloxane et monométhylurée et j'ai ainsi trouvé une analogie complète avec la décomposition de l'acide urique.

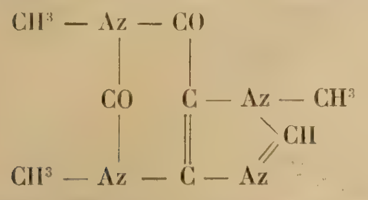
J'ai réussi encore à transformer la chlorocaféine et la bromocaféine en hydroxycaféine et j'ai fourni la preuve que cette combinaison renferme un groupe non saturé en montrant qu'elle est transformée par le brome et l'alcool en diéthoxyhydroxycaféine. En détruisant celle-ci j'ai obtenu l'apocaféine, l'acide cafurique, l'acide hydroxycafurique et la méthylhydantoïne, et en outre l'hypocaféine et la cafoline.

---

(1) *Liebigs' Ann. d. Chim.* 175, 243 (1875). — (2) *Lerhbuch d. organ. Chemie* (1877). — (3) *Berichte*, 17, 1776 (1884). — (4) *An essay on the chemical history and medical treetments of calcal disorders*, London (1817).
(5) *Ann. Chem. Pharm.* 26, 340 (1838) — (6) *Ann. Chem. Pharm.* 112, 257 (1859).
(7) *Ann. Chem. Pharm.* 131, 119 (1864). — (8) E. Fischer. — *Berichte*, 17, 329 (1884).
(9) E. Fischer. — *Berichte*, 30, 2232 (189). — (10) *Liebigs' Ann. d. Chem.* 215, 310 (1882).
(11) *Bul. Soc. Chim.* 42, 142 (1884). — (12) *Berichte*, 30, 3131 (1897). — (13) *Berichte*, 31, 449.
(14) Berzelius *Iahresber*, 4, 680 et 7, 269. — (15) *Mag. Pharm.* 19, 49. — (16) *Ann. Chem. Pharm.* 25, 63.
(17) *Ann. Chem. Pharm.* 45, 371, 46, 227 (1843). — (18) *Ann. Chem. Pharm.* 118, 173 (1861).
(19) *Ann. Chem. Pharm.* 71, (1849). — (20) *Ann. Chem. Pharm.* 118, 176 (1861).
(21) *Ann. d. chem.*, 123, 360 (1862). — (22) *Zeitschr. f. Chem*, 1867, 614. — (23) *Ann. d. Chem.*, 157, 1 (1871).
(24) *Berichte*, 14, 637 et 1905. *Ann. d. Chem.*, 215, 253 (1882).

J'ai pu enfin obtenir la base elle-même par méthylation de la xanthine et l'ai ainsi caractérisée comme une triméthylxanthine.

La littérature ancienne offrait pour la caféïne un assez grand choix de formules de structure. Entre toutes, une seule, indiquée par Médicus (1), possède encore aujourd'hui une signification, parce qu'elle a été contrôlée par mes expériences. C'est la suivante :



La *théobromine*, qui sé rattache si étroitement à la caféïne, a été trouvée en 1842 par Woskresensky (2) dans le cacao. Dans l'oxydation de cette substance par le bioxyde de plomb et l'acide sulfurique Glasson (3) observa la formation d'une substance analogue à l'alloxane. Dans l'oxydation par le chlore Rochleder (4) croit avoir obtenu de l'acide amalique ; mais on a démontré que son hypothèse était inexacte. Strecker (5) montre ensuite en 1861 que cette base se transforme en caféïne par méthylation. Vingt-et-un ans plus tard j'ai pu prouver (6) que la théobromine est une diméthylxanthine et qu'elle est décomposée par le chlore humide en monométhylalloxane et monométhylamine (7). Kossel a découvert en 1888 son isomère, la *théophylline* dans le thé. Il montre en outre qu'elle se transforme par méthylation en caféïne et que, par oxydation au moyen du chlore humide, elle se décompose en urée et diméthylalloxane (8).

Un autre isomère, la paraxanthine, a été découvert par Thudichum (9) dans l'urine (1879) et indépendamment par G. Salomon (10) qui l'a étudié d'une manière approfondie. La fixation définitive de sa formule de structure est résultée de la synthèse que j'en ai effectuée.

La seule monométhylxanthine qui existât avant mes recherches était l'hétéroxanthine découverte par Salomon dans l'urine humaine (11).

Krüger et Salomon (12) réalisèrent sa tranformation en caféïne et fixèrent sa constitution ; Gottlieb et Boudzynski (13) établirent sa formation dans l'organisme animal à partir de la théobromine. C'est tout ce qui a été décrit, comme expériences relatives à la synthèse des méthylxanthines mentionnées plus haut.

L'*hypoxanthine* découverte par Scherer (14) a été placée de tout temps, comme son nom l'indique, au voisinage des xanthines. Sa composition, sa présence fréquente dans l'organisme animal et végétal et aussi l'analogie des propriétés avaient naturellement amené ce rapprochement. C'est à A. Strecker (15) qu'est due la première tentative faite pour relier expérimentalement ces deux corps. Mais la transformation qu'il a indiquée de l'hypoxanthine ou sarcine, comme il la nommait, en xanthine sous l'action de l'acide azotique a été reconnue plus tard comme controuvée par A. Kossel (16). Le même savant (17) a montré que la formation observée par Weidel, à partir de l'hypoxanthine, d'une matière colorante analogue à la murexide et connue dans la littérature sous le nom de réaction de Weidel ne se produit pas avec l'hypoxanthine pure. Ce n'est que tout récemment que M. Krüger (18) a réussi à obtenir l'alloxane à partir de l'hypoxanthine en préparant d'abord la bromohypoxanthine et oxydant celle-ci au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium. Il réalisa enfin la préparation de la diméthylhypoxanthine (19) après que Thaïs eut décrit une combinaison benzylique et Kossel un uréthane.

Ce n'est qu'après la synthèse que j'en ai effectuée qu'a été fixée définitivement la structure de cette base (20).

La *guanine*, trouvée par Unger (21) dans le guano, et l'*adénine* découverte par Kossel (22) sont, on le sait, aussi répandues dans le règne animal que la xanthine et l'hypoxanthine. Les métamorphoses les plus importantes de la première base, c'est-à-dire sa transformation en xanthine (23) par l'acide nitreux et en guanidine (24) par le chlore et l'eau, sont dues à Strecker; Kossel et ses élèves se sont particulièrement occupés de l'étude de l'adénine.

Parmi les transformations de la base, il faut particulièrement signaler le passage à l'hypoxanthine par l'action de l'acide nitreux.

Comme il ressort de ce qui précède, c'est en vain qu'on a cherché à établir expérimentalement des liens entre ces trois matières de composition si semblable, l'acide urique, la xanthine et l'hypoxanthine. En particulier, il n'avait pas été possible d'enlever de l'oxygène à l'acide urique au moyen des réducteurs habituels.

C'est pourquoi, il y a quinze ans, j'ai cherché une autre voie pour atteindre le but ; j'ai réussi tout d'abord à éliminer tout l'oxygène d'un acide méthylurique et à le remplacer par du chlore au moyen du chlorure de phosphore (25). Le produit obtenu $CH^3.C^5H^4Cl^3$ était une matière très susceptible de réactions, dans laquelle l'halogène pouvait de différentes manières être remplacé par des groupes éthoxylés, hydroxylés et même partiellement aussi par de l'hydrogène.

La nécessité de classer systématiquement ces produits et de leur donner un nom me conduisirent à les considérer comme dérivés d'une combinaison encore inconnue $CH^3.C^5H^3Az^4$ à laquelle je donnai le nom de *méthylpurine*.

---

(1) *Ann. d. Chem.*, 175, 250. — (2) *Ann. d. Chem.*, 41, 125. — (3) *Ann. d. Chem.*, 61, 335.
(4) *Ann. d. Chem*, 71, 9. 79, 164 (1854). — (5) *Ann. d. Chem.*, 118, 170 (1861).
(6) *Berichte*, 15, 453. *Ann. d. Chem.*, 215, 311. — (7) *Berichte*, 15, 32. *Ann. d. Chem.*, 215, 303. — Maly et Andreasch.— *Monatschrift f. Chem.*, 1882, 107. — (8) *Berichte*, 21, 216. *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 13, 298.
(9) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 11, 415.— (10) *Berichte*, 16, 195 (1883), 18, 3406.—(11) *Berichte*, 18, 3407 (1885).
(12) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 21, 169 (1895). — (13) *Berichte*, 28, 1113 (1895).
(14) *Ann. d. Chem.*, 73, 328 (1850). — (15) *Ann. d. Chem.*, 108, 156 (1858).
(16) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 6, 428 (1882). — (17) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 6, 428.
(18) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 18, 445 (1894). — (19) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 18, 436.
(20) *Berichte*, 30, 2228 (1897). — (21) *Poggend. Ann.*, 65 (1845). *Ann. d. Chem.*, 58, 20, 59, 58.
(22) *Berichte*, 18, 79, 1928 (1885). *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 10, 250, 12, 241.
(23) *Ann. d. Chem.*, 108, 141 (1858). — (24) *Ann. d. Chem.*, 118, 151 (1861). — (25) *Berichte*, 17, 328 (1884)

Cette conception me conduisit naturellement à faire dériver l'acide urique de la combinaison $C^5H^4Az^4$, *la purine*. Comme justification de cette dénomination je la considérais comme provenant de la condensation des deux mots purum et uricum et je me fondais sur ce que les phénomènes connus alors me permettaient d'être certain de la nature basique de la substance fondamentale. La découverte ultérieure de cette combinaison a confirmé la supposition initiale.

La purine est en effet la substance mère de l'acide urique, de la xanthine et de l'hypoxanthine avec lesquels elle forme la suite que voici :

$C^5H^4Az^4O^3$	$C^5H^4Az^4O^2$	$C^5H^4Az^4O$	$C^5H^4Az^4$
acide urique	xanthine	hypoxanthine	purine

Comme pour d'autres chapitres de la chimie organique, il m'a paru commode de prendre comme noyau la combinaison hydrogénée et d'instituer un groupe purique. J'ai la conviction qu'il ne faut pas constituer un soi-disant groupe urique avec toutes les uréïdes et diuréïdes des acides basiques qui sont en relation avec l'acide urique. Mais ce chapitre est devenu si considérable qu'on ne peut y introduire qu'une portion et il y a autant de différence dans la structure et les propriétés de la purine et de la malonylurée ou acide parabanique qu'entre la pyridine et la quinoléïne ou le benzène et le naphtalène. Je pense que dans l'avenir on fixera des limites entre les corps puriques du genre de l'acide urique et de la xanthine et les uréïdes plus simples des acides polybasiques.

Dans ce qui suit je ne m'occuperai que des combinaisons caractérisées jusqu'aujourd'hui en toute certitude comme dérivés puriques et je rassemblerai en particulier mes travaux personnels en renvoyant aux mémoires détaillés respectifs.

Structure et nomenclature des corps du groupe de la purine

De tous les dérivés du groupe de la purine, c'est l'acide urique qui a été l'objet des recherches expérimentales les plus complètes : c'est donc à partir de ce corps que nous devons tout déduire relativement à la structure de cette classe de corps. Parmi les formules proposées jusqu'ici pour l'acide urique, celle qui reste, comme nous l'avons déjà dit, la meilleure expression des faits et celle de Médicus :

```
AzH — CO
|      |
CO     C — AzH
|      ‖       \
|      ‖        CO
|      ‖       /
AzH — C — AzH
```

Elle représente d'une façon simple le dédoublement en alloxane et urée, la décomposition en acide carbonique, ammoniaque et glycocolle et enfin la transformation en allantoïne. Elle explique en outre d'une manière saisissante la formation que j'ai observée d'acide tétraméthylurique dans le traitement avec l'alcali et l'iodure de méthyle, diméthyle, triméthyle, isomères.

Par contre, elle ne suffit pas à expliquer l'existence de *cinq* acides monométhyluriques et il sera nécessaire en conséquence de l'élargir par des considérations stéréochimiques [1].

Dans l'état actuel de nos connaissances et de nos conceptions, il n'y a guère qu'une autre formule qui puisse également se soutenir, c'est la forme tautomère :

```
Az = C(OH)
|      |
C(OH) C — AzH
‖      ‖       \
‖      ‖        C(OH)
‖      ‖       //
Az — C — Az
```

Elle a l'avantage d'interpréter plus clairement les relations de l'acide urique et de la purine, sa transformation en trichloropurine par le perchlorure de phosphore et de faire comprendre son caractère acide. Il est encore possible que les deux formes tautomères soient susceptibles d'existence ; car on sait que l'acide amorphe mis en liberté de ses sels à froid possède des propriétés quelque peu différentes de celles de la forme cristalline formée par ébullition ou par un repos prolongé. Cependant, tant que l'on ne pourra pas décider expérimentalement entre la forme lactamique et la forme lactimique, comme on peut les désigner brièvement, je m'en tiendrai par une vieille habitude à la première.

Les choses ne sont plus les mêmes quant aux dérivés alcooliques pour lesquels on peut établir facilement, comme on le sait, si le groupe alcoolique est relié à l'azote ou à l'oxygène. Les acides méthyluriques étudiés minutieusement et dont il sera question plus tard dérivent tous de la formule lactamique ; au contraire, il y en a un plus grand nombre, surtout pour les combinaisons encore halogénées ou oxyalcooliques dont je prendrai comme représentant la combinaison

```
        Az = C(OC²H⁵)
        |      |
(OC²H⁵)C      C — AzH
        ‖      ‖       \
        ‖      ‖        C.Cl
        ‖      ‖       //
        Az — C — Az
```

2,6 diéthoxy, 8, chloropurine

Le complexe C^5Az^4 renfermé d'après les formules ci-dessus dans l'acide urique et qu'on peut écrire :

```
Az — C
|     |
C     C — Az
|     |      \
|     |       C
|     |      /
Az — C — Az
```

prendra le nom de noyau purique et tous les corps puriques qui s'en déduiront renfermeront par conséquent à la fois le groupe atomique cyclique de la métadiazine et de l'iuridazol.

Pour rendre possible une nomenclature unitaire de nombreuses combinaisons, j'ai proposé [2] de numéroter de la manière suivante les éléments du noyau de la purine :

```
(1)  Az — C (6)
     |      |
(2)  C      C (5) — Az  (7)
     |      |          \
     |      |           C(8)
     |      |          /
(3)  Az — C (4) — Az  (9)
```

(1) *Berichte*, 31, 1982. — (2) *Berichte* 30, 557.

et de représenter la position des groupes substitués à la manière habituelle, par juxtaposition de l'indice correspondant, enfin de déterminer l'ordre des groupes substitués conformément aux conclusions du Congrès de Genève d'après le poids atomique de l'élément en relation immédiate avec le groupe purique : Cependant, comme un schématisme exagéré est à bon droit antipathique aux chimistes, j'emploierai le plus possible les anciennes dénominations d'acide urique, de xanthine, etc., mais je ferai usage, dans la désignation des dérivés, des principes de nomenclature indiqués plus haut, en particulier pour le numérotage des substituants. Ces remarques suffiront à faire comprendre toutes les dénominations utilisées ultérieurement.

Structure de la purine, de ses dérivés méthylés et chlorés

La réduction de l'acide urique et de ses dérivés méthylés n'a pu être réalisée jusqu'ici que par la voie détournée des purines chlorées. Le premier pas heureux dans cette direction a été franchi en transformant l'acide 9-méthylurique en 9-méthyltrichloropurine en épuisant l'action du perchlorure de phosphore. Cette réaction doit être rapprochée de celle qui permet de transformer les amides en chlorimides. Si l'on part de la formule de structure de l'acide 9-méthylurique il en résulte pour la 9-méthyltrichloropurine la formule I. De la même manière, à partir de l'acide 7-méthylurique, se forme la 7-méthyltrichloropurine isomère représentée par la formule II.

```
         Az = C.Cl                          Az = C.Cl
         |    |                             |    |
(I)     ClC   C — Az                (II)   ClC   C — AzCH³
         ‖    ‖     \                       ‖    ‖      \
         ‖    ‖      >C.Cl                  ‖    ‖       >C.Cl
         ‖    ‖     //                      ‖    ‖      //
         Az — C — Az.CH³                    Az — C — Az
```

Le même genre d'isomérie se retrouve dans les méthylpurines obtenues par réduction des trichloropurines comme le montrent les formules suivantes :

```
         Az = C — H                         Az = CH
         |    |                             |    |
(III)    HC   C — Az                (IV)    HC   C — AzCH³
         ‖    ‖     \\                      ‖    ‖      \
         ‖    ‖       >CH                   ‖    ‖       >CH
         ‖    ‖     /                       ‖    ‖      //
         Az — C — AzCH³                     Az — C — Az
         9 méthylpurine                     7 méthylpurine
```

D'où il suit que pour la purine libre, correspondant à l'acide urique, on a le choix entre les deux formules :

```
         Az = CH                            Az = CH
         |    |                             |    |
(V)      HC   C — AzH               (VI)    HC   C — Az
         ‖    ‖     \                       |    ‖      \\
         ‖    ‖      >CH                    |    ‖        >CH
         ‖    ‖     //                      |    ‖      /
         Az = C — Az                        Az — C — AzH
```

et cela s'applique évidemment aussi à la trichloropurine. Ces deux formules présentent visiblement un nouveau cas de tautomérie qui rappelle celui des amidines.

Ce fait se répète pour tous les autres dérivés de la purine dans lesquels le noyau imidazol ne renferme pas d'oxygène. C'est ce qui arrive pour la xanthine, l'hypoxanthine, l'adénine, la théophylline, etc., et j'ai pu dans plusieurs cas préparer les deux produits méthylés isomères, par exemple les deux méthyladénines, les deux méthylhypoxanthines pour lesquelles la combinaison oxygénée n'est connue que sous une seule forme.

Pour des raisons de commodité j'emploie à l'avenir pour la purine libre la formule V et les mêmes conclusions s'appliqueront à tous les cas semblables.

Structure des monoxypurines

Pour les monoxypurines qui renferment un atome d'oxygène lié comme dans l'acide urique, la théorie permet de prévoir les trois formes suivantes :

```
  Az = CH                   Az — CO                   Az = CH
  |    |                    |    |                    |    |
  OC   C — Az               HC   C — AzH              HC   C — AzH
  |    ‖     \              ‖    |     \              ‖    ‖     \
  |    ‖      >CH           ‖    |      >CH           ‖    ‖      >CO
  |    ‖     //             ‖    |     //             ‖    ‖     //
  HAz — C — Az              Az — C — AzH              Az — C — Az
       I                         II                        III
```

Il n'est pas besoin d'insister sur ce fait que l'on peut prendre à la place de ces formules les formules lactimiques correspondantes. Les formes II et III sont connues ainsi que les dérivés méthylés des trois formes. Il existe les mêmes relations pour les monoaminopurines, pour lesquelles j'ai préféré adopter — et cela pour des raisons qui seront indiquées plus tard — les formules suivantes :

```
       Az = CH                  Az = C — AzH^2          Az = CH
       |    |                   |    |                  |    |
AzH^2.C    C — AzH             HC    C — AzH           HC    C — AzH
      ||   ||    \                ||   ||    \             ||   ||    \
      ||   ||     >CH             ||   ||     >CH          ||   ||     >C — AzH^2
      ||   ||    //               ||   ||    //            ||   ||    //
       Az — C — Az                Az — C — Az              Az — C — AzH
          IV                         V                          VI
```

La forme V est connue (adénine) ; les dérivés méthylés des trois formes le sont également.

STRUCTURE DES DIOXYPURINES

Pour les dioxypurines il y a également trois formes isomériques possibles :

```
 HAz — CO                 Az = CH                 HAz — CO
  |    |                  |    |                   |    |
 CO    C — AzH            CO   C — AzH             HC   C — AzH
  |    |     \            |    ||    \             ||   ||    \
  |    |      >CH         |    ||     >CO          ||   ||     >CO
  |    |     //           |    ||    /             ||   ||    /
 HAz — C — Az            HAz — C — AzH             Az — C — AzH
       I                       II                       III
```

On a préparé les formes I et III et on connaît les dérivés méthylés des trois formes. L'affiliation dans ce groupe de la xanthine mérite une attention particulière, parce que l'explication de sa constitution a été pleine de difficultés. Avant mes recherches, Médicus (1) avait proposé pour la xanthine la formule que j'ai adoptée moi-même depuis, d'une dioxypurine 2.6, et attribuait à la caféïne la structure correspondante :

```
(CH^3)Az — CO
      |    |
     CO    C — Az — CH^3
      |    ||    \
      |    ||     >CH
      |    ||    //
(CH^3)Az — C — Az
```

Mais les seuls faits qui alors témoignaient d'une parenté de la caféïne avec l'acide urique étaient la formation d'acide amalique et le dédoublement en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et sarcosine. A cela vint s'ajouter plus tard le dédoublement que j'ai observé de la caféïne en diméthylalloxane et monométhylurée, la décomposition analogue de la xanthine en alloxane et urée, la transformation de la xanthine par méthylation en théobromine et caféïne, et enfin la preuve de la présence d'une double liaison dans la caféïne et l'hydroxycaféïne par la transformation en diéthoxyhydroxycaféïne. Mais la dégradation de cette dernière que j'ai effectuée, en apocaféïne et hypocaféïne, acide cafurique, etc., comme aussi la différence entre celui-ci et l'acide α-triméthylurique, en particulier par son attitude dans l'alcoylation, me conduisirent à la conception que dans la xanthine le noyau azotocarboné n'a pas la même structure que dans l'acide urique et je donnai une expression à cette conviction, qui m'était imposée par les faits, en adoptant pour la xanthine (2) la formule suivante :

```
AzH — CH
 |    ||
CO    C — AzH
 |    |     \
 |    |      >CO
 |    |     /
AzH — C = Az
```

Ce n'est que par la synthèse de la xanthine, et en particulier lorsque j'ai reconnu que l'hydroxycaféïne est un acide triméthylurique que j'ai été amené à abandonner mes formules et à reprendre celles de Médicus (3).

Je peux dire sans exagération que le travail qui a été nécessaire pour aboutir à cette identification a été extrêmement considérable, et c'est pourquoi j'en prends prétexte pour m'exprimer au sujet de la valeur des spéculations de chimie structurale antérieures. Parmi les nombreuses formules que l'on accepte dans le cours des temps pour une combinaison naturelle importante, il n'est pas rare que finalement l'une d'elles soit reconnue comme exacte, et dans l'histoire de notre science on a coutume d'attribuer à une telle prévision, accidentellement juste, une importance exagérée, tandis qu'on n'a jamais tenu rigueur à un auteur de s'être trompé dans le choix d'une formule.

La tendance à disserter sur les domaines où les faits ne sont pas suffisants est ainsi excitée d'une manière regrettable et fait perdre son intérêt à maint problème expérimental. Il n'y a qu'à étudier l'histoire plus récente du groupe des terpènes pour se convaincre de la vérité de ce qui précède. De même qu'on ne peut dénier à un chercheur isolé le droit de donner par l'établissement d'une formule une expression théorique à ses résultats expérimentaux ; de même, d'autre part, est-il inutile pour la science de l'encombrer de formules de structure qui ne correspondent pas à une interprétation particulièrement précise des faits. Dans le cas actuel, je m'explique ainsi comment les formules de Médicus, bien qu'elles fussent exactes, ne m'aient apporté dans toutes mes recherches aucune direction expérimentale déter-

(1) *Ann. d. Chemie*, 175, 230. — (2) *Ann. d. Chemie*, 215, 313 (1882). — (3) *Berichte*, 30, 549 (1897).

minée, et que, bien plus, tous les faits décisifs aient été trouvés soit par le chemin de l'observation empirique, soit par la corrélation directe avec des faits expérimentaux antérieurs.

Méthodes synthétiques

Pour l'achèvement synthétique du groupe de la purine, on a employé particulièrement cinq méthodes.

1° La préparation de l'acide urique et de ses dérivés méthylés à partir des acides pseudo-uriques.

2° La méthylation de l'acide urique et de la xanthine.

3° La transformation de l'acide urique et des dioxypurines en chlorures par l'action du chlorure de phosphore.

4° La tranformation des combinaisons chlorées en oxydérivés, thiodérivés et aminodérivés.

5° La réduction des chloropurines par l'acide iodhydrique ou la poudre de zinc. La réunion des résultats mettra en évidence l'utilité de ces diverses méthodes.

Synthèse de l'acide urique a partir de l'acide pseudo-urique

Cette réaction, vainement essayée antérieurement, et qui s'exprime par le schéma suivant :

$$\begin{array}{l} \mathrm{HAz - CO} \\ \;|\qquad\;\; | \\ \mathrm{CO\quad CH - AzH - CO - AzH^2} \\ \;|\qquad\;\; | \\ \mathrm{HAz - CO} \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} \mathrm{HAz - CO} \\ \;|\qquad\;\; | \\ \mathrm{CO\quad C - AzH} \\ \;|\qquad\;\; \| \qquad\;\; \rangle\mathrm{CO} \\ \mathrm{HAz - C - AzH} \end{array} \quad + \mathrm{H^2O}$$

Acide pseudo-urique

a été tout d'abord effectuée par L. Ach et moi [1] par fusion avec l'acide oxalique, puis plus tard j'ai trouvé [2] un procédé plus commode dans l'emploi des acides minéraux. Il suffit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique et de faire bouillir quelque temps. Pour l'acide pseudo-urique lui-même, il est nécessaire d'employer ici une quantité très considérable de dissolvant, mais cette difficulté disparaît pour les dérivés méthylés, en sorte que l'opération est alors très simple. Dans certains cas, comme pour l'acide 1.3.7 triméthylpseudo-urique

$$\begin{array}{l} \mathrm{(CH^3)Az - CO\qquad CH^3} \\ \qquad|\qquad\quad |\qquad\quad | \\ \qquad\mathrm{CO\quad CH - Az - CO - AzH^2} \\ \qquad|\qquad\quad | \\ \mathrm{(CH^3)Az - CO} \end{array}$$

il se produit ensuite départ d'eau et transformation en acide diméthylurique (hydroxycaféïne), même en absence d'acides minéraux, par chauffe directe de la solution aqueuse.

La fécondité de cette méthode fut encore augmentée par l'observation que les acides pseudo-uriques méthylés peuvent s'obtenir par combinaison de l'alloxane mono ou diméthylée non seulement avec l'ammoniaque, mais aussi avec la méthylamine. Le procédé a en outre l'avantage particulier de fournir des acides méthyluriques de constitution connue, et régulièrement presqu'à l'état de pureté. Enfin il n'est pas nécessaire d'insister pour voir que cette synthèse est un nouvel argument pour la formule de structure de l'acide urique. On a obtenu de cette manière les acides méthyluriques suivants :

Acide 1 méthylurique [3], acide 7 méthylurique.

Acide 1.3 diméthylurique ; acide 1.7 diméthylurique, acide 1.3 diéthylurique [4].

Acide 1.3.7 triméthylurique.

La méthode s'applique enfin également à l'acide imidopseudo-urique qui est transformé ainsi en 2 amino 6.8 dioxypurine.

$$\begin{array}{l} \qquad\;\;\mathrm{HAz - CO} \\ \qquad\quad\;|\qquad\;\; | \\ \mathrm{(AzH^2)C\quad CH - AzH - CO - AzH^2} \\ \qquad\quad\;\|\qquad\; | \\ \qquad\;\;\mathrm{Az - CO} \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} \qquad\;\;\mathrm{HAz - CO} \\ \qquad\quad\;|\qquad\;\; | \\ \mathrm{(AzH^2)C\quad C - AzH} \\ \qquad\quad\;\|\qquad\; \| \qquad\;\; \rangle\mathrm{CO} \\ \qquad\;\;\mathrm{Az - C - AzH} \end{array} \quad + \mathrm{H^2O}$$

Alcoylation des oxypurines

La première indication sur l'éthylation de l'acide urique est due à Drygin qui traitait de l'urate de plomb avec de l'iodure d'éthyle et prétend avoir obtenu alors une combinaison diéthylique et une combinaison triéthylique. Un contrôle de ses observations insuffisantes me paraît très nécessaire, mais n'a pas été effectué jusqu'ici. La méthylation de l'acide urique par voie sèche a été étudiée beaucoup plus soigneusement par Hill et Mabery [5]. En chauffant l'urate de plomb avec l'iodure de méthyle, ils obtinrent, suivant qu'ils employaient le sel acide ou le sel neutre, le premier acide monométhylurique

(1) *Berichte*, 28, 2473. — (2) *Berichte*, 30, 559. — (3) *Berichte*, 30, 3089.
(4) *Berichte*, 30, 1814. — (5) *Amer. Chem. Journ.*, 2, 305. *Berichte*, 9, 370.

(actuellement acide 3 méthylurique) ou la première combinaison diméthylée (actuellement acide 3.9 diméthylurique) Comme la réaction doit être effectuée sous pression en vase clos et qu'elle exige une précipitation ultérieure du plomb, elle est très incommode dans l'application et elle l'est encore même après de petites modifications que j'y ai apportées (1), consistant à traiter l'urate basique de plomb avec l'iodure de méthyle non pas à 160°, mais au bain-marie.

La méthylation par voie humide que j'ai employée est beaucoup plus facile dans son application et beaucoup plus avantageuse dans ses résultats. Elle consiste à agiter avec de l'iodure de méthyle une solution alcaline d'acide urique.

Autant que le permettent les observations acquises (2), on obtient alors, suivant la quantité d'alcali employée et celle d'iodure de méthyle, si la réaction a lieu à température élevée, les acides 3 et 9 méthylurique, 3-9, 1-3 et 7-9 diméthyluriques, l'acide 3.7.9 triméthylurique et enfin comme terme ultime l'acide tétraméthylurique.

A température plus basse enfin, on obtient par cette voie, à côté d'autres produits, l'acide 1.3.7 triméthylurique (hydroxycaféïne). La méthode peut être évidemment répétée pour les différents acides méthyluriques et peut être utilisée pour préparer des acides uriques avec différents restes alcoylés parmi lesquels on peut indiquer un acide méthylbenzylurique et un acide diméthylbenzylurique.

La méthylation de la xanthine a été d'abord opérée par voie sèche par Strecker. En chauffant la théobromine argentique avec l'iodure de méthyle, il obtint la caféïne et prouva ainsi l'homologie des deux bases (3). La même expérience effectuée avec la xanthine argentique devait fournir, d'après Strecker, une diméthylxanthine différente de la théobromine sur laquelle il n'a donné aucune autre indication (4). J'ai réussi plus tard à préparer la théobromine en traitant la xanthine plombique par l'iodure de méthyle. La première méthylation par voie humide a été observée par E. Schmidt et Pressler qui obtinrent la caféïne en chauffant la théobromine avec un alcali et l'iodure de méthyle en solution alcoolique étendue (5). Depuis lors j'ai effectué également la méthylation en solution aqueuse alcaline par agitation avec l'iodure de méthyle à différentes températures. Ainsi, on peut obtenir directement la caféïne en chauffant la xanthine avec trois parties d'une solution alcaline normale et trois parties d'iodure de méthyle ; mais dans ce cas le rendement est assez mauvais. L'opération réussit beaucoup plus facilement pour les xanthines halogénées qui sont des acides plus forts. Ainsi la chloro ou la bromoxanthine est facilement transformée par voie humide avec un très bon rendement en chloro ou bromocaféïne (6). Dans d'autres cas la méthylation de xanthine exempte de substitutions halogénées est également une opération assez régulière. Je dois encore mentionner que M. Krüger (7) a réalisé la méthylation de l'hypoxanthine et de l'adénine en solution alcaline alcoolique.

Préparation des chloropurines

La double décomposition entre les oxypurines et les chlorures de phosphore conduit, suivant les circonstances expérimentales, aux résultats les plus différents et a été la réaction de beaucoup la plus importante pour la préparation artificielle des corps de la série de la purine. Elle a été employée le plus fréquemment pour les acides uriques.

Le premier corps obtenu par cette méthode a été la (8) 9 méthyle 8 oxy 2-6 dichloropurine :

```
Az = C — Cl
|    |
Cl. C    C — AzH
‖    ‖      \
‖    ‖       CO
‖    ‖      /
Az — C — Az — CH³
```

en chauffant à 130° un acide méthylurique brut avec de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore.

La réaction suivante rend compte de la formation à partir de l'acide méthylurique, et a été contrôlée plus tard à partir de cet acide pur.

$$C^5H^3Az^4O^3.\ CH^3 + 2PCl^5 = C^5HAz^4OCl^2.\ CH^3 + 2POCl^3 + 2HCl$$

En chauffant plus fort avec le mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore, la transformation est plus complète et l'on obtient la 9 méthyltrichloropurine. Cette transformation va mieux en chauffant avec de l'oxychlorure seul (9).

$$3\ C^5HAz^4OCl^2CH^3 + PCl^3O = C^5Az^4Cl^3CH^3 + PO(OH)^3$$

Dans des circonstances analogues l'acide 7 méthylurique se transforme en deux produits (10).

```
Az = C.Cl                      Az = C.Cl
|    |                         |    |
ClC  C — Az — CH³              ClC  C — Az — CH³
‖    ‖       \                 ‖    ‖       \
‖    ‖        CO               ‖    ‖        CCl
‖    ‖       /                 ‖    ‖       //
Az — C — AzH                   Az — C — Az
```

7 méthyl. 8 oxy. 2,6 dichloropurine — 7 méthyltrichloropurine

Pour atteindre ce résultat dans le cas de l'acide urique lui-même, il est nécessaire d'apporter une modification aux conditions expérimentales. Le perchlorure de phosphore imprime une direction compliquée

(1) *Berichte*, 17, 330. — (2) C'est à M. F. Ach que revient tout particulièrement le mérite d'avoir étudié à fond cette réaction.
(3) *Ann. d. Chem.*, 118, 170. — (4) *Ann. d. Chem*, 215, 311. — (5) *Ann. d. Chem*, 217, 294 (1883).
(6) *Berichte*, 30, 2237 et 31, 2563.—(7) *Zeitschrift für physiol. Chem.*, 18, 434.— (8) *Berichte*, 17, 330 (1884).
(9) *Berichte*, 31, 2568. — (10) *Berichte*, 32, 271.

à la réaction et l'insolubilité de l'acide s'oppose à l'attaque du réactif. C'était là la raison des insuccès antérieurs (1). Si, par contre, on traite l'urate de potassium par l'oxychlorure de phosphore à 160°-170°, il se forme avec un rendement abondant la 8 oxy 2.6 dichloropurine (2). Pour aller jusqu'à la transformation en trichloropurine il faut une chauffe plus prolongée avec l'oxychlorure de phosphore à 160° et employer à cause de la faible solubilité de la matière une quantité très grande d'oxychlorure et agiter le mélange très fréquemment (3).

L'action du chlorure de phosphore prend un cours différent pour les acides uriques alcoylés dans le noyau alloxanique et dépend, en outre, du nombre et de la position des groupes méthyles.

La plus ancienne observation de cette nature concerne l'hydroxycaféine (acide 1.3.7 triméthylurique) (4). Elle est transformée presque quantitativement en chlorocaféine par ébullition avec l'oxychlorure et le perchlorure de phosphore ou bien avec l'oxychlorure seul.

$(CH^3)Az - CO$ / $3. OC \quad C - Az - CH^3$ / $(CH^3)Az - C - AzH$ $\rangle CO$ $+ POCl^3 =$ $(CH^3)Az - CO$ / $3. OC \quad C - Az - CH^3$ / $(CH^3)Az - C - Az$ $\rangle CCl$ $+ PO(OH)^3$

Les atomes d'oxygène 2 et 6 qui, dans les cas précédents, sont tout d'abord substitués, sont protégés ici contre l'attaque du chlorure de phosphore par l'absence d'hydrogène et la présence de groupe méthyle.

La même épreuve a été faite par l'acide 1, 3 diméthylurique qui, sous l'action de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore à 140-150°, est transformé assez régulièrement en chlorothéophylline (5).

$(CH^3)Az - CO$ / $3. OC \quad C - AzH$ / $(CH^3)Az - C - AzH$ $\rangle CO$ $+ PCl^3O =$ $(CH^3)Az - CO$ / $3. OC \quad C - AzH$ / $(CH^3)Az - C - Az$ $\rangle CCl$ $+ PO(OH)^3$

La même marche de la réaction a été réalisée plus tard par l'emploi d'oxychlorure seul dans le cas des acides 3 méthylurique (6), 3.7 diméthylurique (7), 1.7 diméthylurique qui perdent alors seulement l'atome d'oxygène qui se trouve en 8 et se transforment respectivement en 3 méthylchloroxanthine, chorothéobromine (3.7 diméthylchloroxanthine), et chloroparaxanthine (1.7 diméthylchloroxanthine).

Le résultat est beaucoup modifié par de petites variations de circonstances : le meilleur exemple est celui de l'acide 3.7 diméthylurique. Si on le chauffe à 140° non pas avec de l'oxychlorure de phosphore seul, mais avec addition de perchlorure, le chlore se fixe dans la position 6 et, au lieu de chlorothéobromine, on obtient son isomère la 3, 7 diméthyl 2.8 dioxy 6 chloropurine (8).

$Az = CCl$ / $OC \quad C - Az - CH^3$ / $(CH^3)Az - C - AzH$ $\rangle CO$

Si dans cette réaction on laisse la température s'élever à 170° et si l'on emploie un excès de perchlorure, les deux autres atomes d'oxygène et un groupe méthyle sont éliminés et l'on tombe sur la 7 méthyltrichloropurine (8).

On a observé également la même élimination du groupe méthyle pour trois autres acides méthyluriques. La combinaison triméthylée 3.7.9 est transformée par l'oxychlorure et le perchlorure à partir de 145-150° en 7, 9 diméthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine (9); dans des conditions analogues l'acide 3.9 diméthylurique fournit la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine (10) et par la chauffe à 160° avec l'oxychlorure l'acide tétraméthylurique donne la chlorocaféine (11).

Dans les xanthines, l'élimination de l'oxygène par le chlorure de phosphore est plus difficile à réaliser. Pour la xanthine elle-même les essais sont restés jusqu'ici infructueux. La théobromine a donné de meilleurs résultats, mais dans ce cas, il se produit le départ d'un groupe méthyle. Si par exemple, on chauffe à 140° la base avec de l'oxychlorure de phosphore, il se produit la 7 méthyl 2.6 dichloropurine (12).

$Az = C. Cl$ / $ClC \quad C - Az - CH^3$ / $Az - C - Az$ $\rangle CH$

Mais si l'on ajoute du perchlorure de phosphore et qu'on élève la température jusqu'à 160° la chloruration du groupe méthilique a lieu et il se forme la 7 méthyltrichloropurine (13). On obtient le même corps, mais avec un rendement sensiblement inférieur, en chauffant la caféine à 170° avec de l'oxychlorure et du pentachlorure de phosphore (14).

---

(1) *Berichte*, 17, 329. — (2) E. Fischer et L. Ach. — *Berichte*, 30, 2208. — (3) *Berichte*, 30, 2220.
(4) *Ann. d. chem.*, 215, 271. — (5) *Berichte*, 35, 3138. — (6) *Berichte*, 31, 1980. — (7) *Berichte*, 31, 2122.
(8) *Berichte*, 28, 2681, 30, 1839. — (9) *Berichte*, 28, 2494. — (10) *Berichte*, 32, 270. — (11) *Berichte*, 30, 3010.
(12) *Berichte*, 30, 2400. — (13) *Berichte*, 28, 2489. — (14) *Berichte*, 28, 2481.

Parmi les applications antérieures de cette réaction je mentionnerai encore la transformation de la 6 amino 8 oxy 2 chloropurine en dichloradénine ([1]) (formule I) et de la 3.7 diméthyl 6 amino 2.8 dioxypurine en 3.7 diméthyl 6 amino 2 oxy 8 chloropurine ([2]) formule II).

```
         Az = C — AzH²                        Az = C — AzH²
         |    |                               |    |
(I)    ClC    C — AzH                  (II)  OC    C — Az(CH³)
         ‖    ‖      \                        |    ‖      \
         ‖    ‖       >CCl                    |    ‖       >C. Cl
         ‖    ‖      //                       |    ‖      //
         Az — C — Az                   (CH³)Az — C — Az
```

TRANSFORMATION DES PURINES HALOGÉNÉES EN OXY, THIO, ET AMINOPURINES

On peut souvent réaliser avec un alcali aqueux la substitution d'un halogène par l'hydroxyle. L'attaque se produit le plus aisément pour les combinaisons neutres, par exemple, les deux méthyltrichloropurines ou la 7 méthyl 2.6 dichloropurine, dans lesquelles un atome de l'élément halogène est très rapidement et assez régulièrement enlevé avec formation d'une oxypurine ([3]). Dans d'autres cas le rendement obtenu par ce procédé laisse beaucoup à désirer parce que, simultanément, il se produit une seconde réaction qui a comme conséquence un dédoublement hydrolytique du noyau purique. Ainsi, lorsqu'on la chauffe avec un alcali, la 7.9 diméthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine donne à peine la moitié de la 7.9 diméthyl 6.8 dioxy 2 chloropurine ([4]) tandis que le reste se transforme en un corps très soluble; le rendement de la chloro ou bromocaféine en hydroxycaféine par l'alcali aqueux est encore plus défectueux ([5]).

Dans ces cas-là l'alcali alcoolique fournit de bien meilleurs résultats. Son action se produit généralement à température plus basse et conduit à la formation de produits oxyalcoylés; le dédoublement hydrolytique du noyau purique ne se produit pas. Comme exemples de ce genre on peut citer la chloro et la bromocaféine ([6]) et les deux méthyltrichloropurines qui peuvent être facilement transformées en dérivés dioxyalcoylés ([7]). Les purines halogénées acides sont généralement stables vis-à-vis des alcalis ([8]), particulièrement en ce qui concerne le dédoublement hydrolytique du noyau purique; mais l'élimination de l'halogène se prodnit alors beaucoup plus lentement. Ce n'est qu'en chauffant très longtemps la bromothéobromine avec un alcali qu'on réussit à la transformer en acide 3, 7 diméthylurique ([9]). De même pour la trichloropurine acide; la transformation en 6 oxydichloropurine a lieu très régulièrement lorsqu'on la chauffe avec un alcali aqueux ([10]). Par contre, la méthode ne s'applique en aucune manière à la bromoxanthine et de même l'élimination du chlore en position (2) par l'alcali aqueux présente le plus souvent de grandes difficultés. Souvent on arrive au résultat dans ce cas en employant l'alcali alcoolique, comme le montre l'exemple de la transformation de la trichloropurine en 2.6 diéthoxy 8 chloropurine ([11]).

L'acide chlorhydrique concentré agit à chaud d'une façon plus énergique encore que l'alcali. Dans la plupart des cas il détermine à 125-130° l'élimination complète de l'halogène et son remplacement par l'hydroxyle. Comme exemple typique, j'indiquerai la transformation de la trichloropurine ([12]) et de ses deux dérivés méthylés, respectivement en acides urique et méthylurique ([13]). Dans ces cas c'est le chlore en position 8 qui s'en va le premier, les deux autres ensuite. Ceci est d'autant plus singulier que dans les dioxychloropurines l'halogène en position 8 est celui qui paraît fixé le plus solidement. Ainsi la chlorocaféine est stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique même à 130° ([14]) tandis que la 6.8 dioxy 2 chloropurine ([15]) et la 2.8 dioxy 6 chloropurine perdent facilement leur chlore par chauffage avec l'acide chlorhydrique. Les iodopurines sont encore plus facilement transformées par l'acide chlorhydrique comme le montre la transformation de la 2.6 diiodopurine en xanthine ([16]) à 100°. Une solution aqueuse de sulfhydrate de potassium agit d'une manière analogue aux alcalis. Il se forme des thiodérivés mais la réaction a lieu plus facilement. La trichloropurine est transformée à 100° par un excès de sulfhydrate de potassium en trithiopurine; de même la bromoxanthine à 120° se transforme en 2.6 dioxy 8 thiopurine tandis que la transformation en acide urique ne peut être réalisée par l'alcali ([17]). L'ammoniaque agit à chaud sur les chloropurines en produisant des dérivés aminés, et si on l'emploie en solution alcoolique, on n'a pas à craindre jusqu'à 150° de dédoublement hydrolytique du noyau purique. Même pour la solution ammoniacale aqueuse qui agit un peu plus énergiquement que la solution alcoolique, la rupture du noyau ne se produit dans la plupart des cas que pour une très faible fraction. Par suite on peut également obtenir par cette voie les diaminopurines. Comme le groupe aminé peut être facilement remplacé par le groupe hydroxyle au moyen de l'acide nitreux, j'ai employé à plusieurs reprises ce processus pour la préparation des oxypurines à partir des combinaisons halogénées.

Ces remarques peuvent suffire pour une orientation générale, mais il est évident qu'elle ne dispensent pas de la nécessité de rechercher expérimentalement, dans chaque cas particulier, la méthode la plus avantageuse.

(*A suivre*).

---

(1) *Berichte*, 31, 104. — (2) *Berichte*, 30, 1839. — (3) *Berichte*, 30, 1846. — (4) *Berichte*, 32, 255.
(5) *Berichte*, 28, 2485. — (6) *Ann. d. chem.*, 215, 266. — (7) *Berichte*, 30, 1846. — (8) *Berichte*, 31, 3266.
(9) *Berichte*, 28, 2480. — (10) *Berichte*, 30, 2227. — (11) *Berichte*, 30, 2227. — (12) *Berichte*, 30, 2228 et 2211.
(13) *Berichte*, 28, 2492. — (14) *Berichte*, 30, 3011. — (15) *Berichte*, 32, 250. — (16) *Berichte*, 31, 2562.
(17) *Berichte*, 31, 431.

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber.**

(*Suite*) (1).

Essence de céleri

Les produits accessoires de la distillation des semences de céleri ont fait l'objet de recherches étendues de MM. Ciamician et Silber (2). Lorsqu'on entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits volatils des semences de l'*apium graveolens* L. on obtient environ 3 % d'une essence formée en majeure partie de limonène droit. Après que l'essence a distillé, il passe encore, pendant fort longtemps, de petites quantités de composés peu entraînables, qui offrent à un haut degré le goût et l'odeur caractéristiques des semences de céleri. Ce sont ces produits de queue qu'ont étudiés G. Ciamician et P. Silber. Ils ont aussi extrait directement, par l'éther, du résidu de l'alambic, les substances peu ou point volatiles des semences.

Cet extrait, débarrassé par distillation dans le vide des portions résineuses, a été réuni aux dernières portions entraînées par la vapeur d'eau et battu à froid avec une lessive de potasse caustique étendue et froide. De la liqueur alcaline on a isolé un acide gras, l'acide palmitique, et des phénols, formant ensemble environ 2 % du poids de la substance. Parmi les phénols on a pu caractériser le guayacol et un autre phénol cristallisé de la formule $C^{16}H^{20}O^{4}$ fondant entre 66 et 67°.

L'huile non dissoute a été chauffée avec une lessive alcaline plus concentrée ; la plus grande partie se dissout, laissant un résidu d'hydrocarbures de formule $C^{15}H^{24}$, bouillant vers 262-269°. De la liqueur alcaline, on déplace par les acides minéraux deux acides nouveaux :

l'acide sédanolique : $C^{12}H^{20}O^{3}$ fondant à 88-89°
et l'acide sédanonique : $C^{12}H^{18}O^{3}$ fondant à 13°.

L'acide sédanolique est un acide-hydroxylé qui se métamorphose avec la plus grande facilité en une lactone $C^{12}H^{18}O^{2}$, la sédanolide, bouillant à 185° sous 17 millimètres de pression. C'est sous cette forme de lactone que l'acide sédanolique existe dans l'essence de céleri.

L'acide sédanonique est un acide kétonique non saturé ; il n'existe pas non plus comme tel dans l'essence primitive, mais bien sous la forme d'anhydride, ayant à un haut degré l'odeur de céleri.

Les auteurs ont préparé la sédanonoxime, composé bien cristallisé fondant à 128° dont ils ont étudié les produits de transformation sous l'action de l'acide sulfurique concentré. La sédanonoxime a été transformée intramoléculairement en un composé fondant à 171° qui, par hydrolyse, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, s'est dédoublé en butylamine normale et en un acide dibasique $C^{8}H^{10}O^{4}$ que les auteurs ont identifié avec l'acide Δ_2 tétrahydrophtalique de Baeyer.

D'autre part, les acides sédanolique et sédanonique donnent tous deux, par réduction, l'acide alcool saturé o-oxyamylhexahydrobenzoïque, fondant à 131°, dont la lactone, l'hexahydrobutylphtalide, possède l'odeur caractéristique du céleri.

Oxydé par le permanganate, l'acide sédanonique donne de l'acide valérianique normal, les acides glutarique et oxalique. D'après ces réactions, les auteurs lui assignent la formule :

CH²
CH² / \ CH.CO.C⁴H⁹
CH² \ // C.CO²H
CH

qui en fait un acide o-valéryle-Δ_1 tétrahydrobenzoïque.

L'oydation ménagée par une solution permanganique à 2 % à froid transforme l'acide sédanolique en acide o-oxyamylbenzoïque. L'anhydride de ce dernier, la butylphtalide normale possède aussi l'odeur de céleri.

Comme produits d'oxydation plus avancée on a trouvé les acides valérianique, glutarique, succinique, oxalique, phtalique et phénylglyoxylcarbonique.

D'après ces résultats les auteurs assignent à l'acide sédanolique la formule :

CH
CH² / \\ C.CH(OH).C⁴H⁹
CH² \ / CH.CO²H
CH²

qui en fait un acide o-oxyanyl Δ_5 tétrahydrobenzoïque.

En résumé l'essence de céleri, constituée comme masse surtout par un terpène, le limonène,

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1899, p. 313.
(2) *Berichte d. d. ch. G.*, 1897, pp. 492, 501, 1419, 1424 et 1427.

doit son odeur et son goût caractéristiques surtout à la sédanolide (tétrahydrobutylphtalide) et à l'anhydride de l'acide sédanonique :

$$C^6H^8 \langle \begin{matrix} CH - C^4H^9 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} \rangle O \quad \text{et} \quad C^6H^8 \langle \begin{matrix} C = C^4H^8 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} \rangle O$$

Les auteurs ont eu l'idée de comparer à ces composés un produit de synthèse du même type général, le phtalylisopropylidène décrit par Roser, qu'on peut formuler :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} C = C(CH^3)^2 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} \rangle O$$

Ils ont constaté qu'en effet ce composé et son produit de réduction possèdent une odeur rappelant celle du céleri.

Essence de citron et autres essences d'hespéridées — citral et citronellal

Le gouvernement italien ayant promulgué une loi pour interdire la vente d'essences falsifiées, l'adoption de caractéristiques officielles pour les essences pures de bergamotte, citron, orange, etc., devait, c'était inévitable, donner lieu à discussions entre producteurs et acheteurs, entre chimistes experts représentant les uns et experts-chimistes des autres.

Nous avons donné dans de précédentes revues les constantes qu'on doit, d'après les chimistes de la maison Schimmel et Cie de Leipzig, exiger des principales essences d'hespéridées (1). Nous rappelons ici les limites admises (Schimmel et Cie, Berichte, octobre 1897).

Essence de citron. — 1° Le poids spécifique à 15° C. doit être compris entre 0,857 et 0,862 ;

2° le pouvoir rotatoire pour le tube de 100 millimètres et pour une température de 20° C. doit être compris entre + 57° et + 67°.

3° Les premiers 5 centimètres cubes obtenus par distillation lente de 50 centimètres cubes d'essence (dans le petit ballon à fractionnement décrit dans notre précédent article) doivent posséder un pouvoir rotatoire au plus de 5° inférieur à celui de l'essence initiale.

Soldaini et Berté (2) proposent de modifier ce dernier essai de la façon suivante ; ils distillent sous pression réduite la moitié de l'essence examinée, soit 12 à 13 centimètres cubes sur 25. Le pouvoir rotatoire du distillat doit être plus élevé que celui du résidu et plus élevé que celui de l'essence initiale.

Si le pouvoir rotatoire est le même pour le résidu et la partie distillée, cela indique l'addition d'environ 2 % d'essence de térébenthine ; avec une proportion plus forte de cette essence, c'est le résidu qui montre le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Essence d'oranges (Portugal). — 1° Le poids spécifique doit être à 15° C. de 0,847 à 0,853 ;

2° Le pouvoir rotatoire pour 100 millimètres est compris entre + 96° et + 98° à 20° C.

Essence de bergamotte. — 1° Le poids spécifique à 15° est compris entre 0,882 et 0,886 ;

2° pouvoir rotatoire pour le tube de 100 millimètres est compris entre + 8° et + 20° à une température de 20° C ;

3° La teneur en éthers (calculée en acétate de linalyle $C^{10}H^{17}O.\ COCH^3$) ne doit pas être inférieure à 30 %. La saponification est effectuée sur 2 à 4 grammes d'essence avec de la potasse alcoolique normale en matras surmonté d'un réfrigérant à reflux, à la pression ordinaire (3) ;

4° L'évaporation au bain-marie de 5 grammes environ d'essence sur un verre de montre ou dans une capsule de porcelaine doit laisser tout au plus 6 % de résidu ;

5° L'essence doit se dissoudre sans trouble dans la moitié de son volume d'alcool à 90 % et la solution doit rester limpide par addition de nouvelles doses d'alcool.

Nous avons dans nos revues de 1896 et 1897 donné en détail les modes opératoires à suivre pour ces essais. Il est essentiel pour obtenir des résultats comparables de se placer toujours dans les mêmes conditions. — On se rappellera surtout que les pouvoirs rotatoires doivent être déterminés exactement à la température de 20° C. ou ramenés, par corrections, à cette température (4). Cette dernière précaution paraît avoir été omise par quelques expérimentateurs qui ont critiqué ou proposé de modifier plus ou moins les méthodes d'analyse empiriques appliquées aux essences d'hespéridées.

C'est ainsi que G. Mancuso Lima de Palerme (5) dit avoir trouvé en défaut, pour 3 essences de

(1) *Monit. scient.*, novembre 1897, p. 791. — (2) *Gazz chim. ital.*, 1897, p. 25.
(3) Voir pour les détails de cet essai : *Monit. scient.*, 1897, p. 790. — (4) *Monit. scient.*, 1896, p. 13 et suivantes et 1897, *loc. cit.* — (5) *Le stazioni sperimentali agrarie italiane.*

citron prétendues pures, le procédé d'essai de Soldaini et Berté. Il propose d'agiter l'essence avec une solution de bisulfite et de distiller dans le vide l'essence en même temps que la liqueur bisulfitique. L'huile distillée est séparée d'avec la solution aqueuse d'acide sulfureux condensée; Le pouvoir rotatoire de cette fraction doit être de 8 à 11° plus élevé que celui de l'essence examinée.

Un autre chimiste italien, le professeur T. Leone, directeur du laboratoire municipal de Palerme, critique cette méthode — qui semble à première vue tout au moins bizarre — et montre par divers exemples que le critérium de pureté admis par Mancuso Lima conduit à déclarer pures des essences de citron additionnées de 5 et jusqu'à 20 °/₀ d'essence de térébenthine (1).

D'autre part, Schimmel et Cie relèvent les critiques dirigées contre le procédé de distillation (2). Nous croyons inutile de citer ici les chiffres fournis par les divers expérimentateurs à l'appui de leur polémique.

Des discussions analogues ont été soulevées à propos de la limite inférieure qu'il convient d'adopter pour la teneur en éthers de l'essence de bergamotte. Les producteurs siciliens, représentés par leurs chambres de commerce, ont cherché à discréditer l'usage qui tend à s'établir de plus en plus dans le commerce, de classer les essences et de les payer suivant leur teneur en éthers, et pour l'essence de bergamotte notamment selon sa richesse en acétate de linalyle. Il paraît établi qu'on peut obtenir avec des fruits à maturité incomplète et mal venus du *citrus bergamia*, sans addition frauduleuse d'aucune sorte, des essences contenant moins de 30 °/₀ d'éthers; mais si une telle essence n'est pas falsifiée, au sens strict de ce mot, elle n'en est pas moins inférieure et de moindre valeur à l'usage que celle préparée avec le fruit normal. Celle-ci, et ce point a été vérifié par divers expérimentateurs, sur un grand nombre d'échantillons authentiques, contient toujours plus de 30 °/₀ d'éthers. La limite inférieure de 30 °/₀ peut donc être acceptée comme teneur en acétate d'une essence de bergamotte marchande. L'expert, le parfumeur, fera d'ailleurs la différence entre deux essences de même teneur approximative en éthers, d'après leur finesse, la franchise de leur parfum dont l'acétate de linalyle est assurément l'élément important, dominant peut-être, mais non pas le seul.

Résumons maintenant les travaux intéressant en particulier chacune de ces essences.

Essence de citron. — Dans notre dernière revue (3) nous avons cité l'expérience faite par Schimmel et Cie pour démontrer que le pinène n'est pas un constituant normal de l'essence de citron. Ces mêmes savants ont contrôlé le résultat de leur première expérience. Ils ont examiné les produits de tête de rectification de 50 kilos d'essence de citron et malgré plusieurs fractionnements ils n'ont pas réussi à en isoler une portion bouillant en dessous de 165°. Ils ont essayé vainement de caractériser le pinène dans la fraction la plus légère. Ils n'y ont pas trouvé davantage le cymène et le pseudocumène que Bouchardat et Lafont ont isolé du « citrène » de l'essence de citron certainement fraudée (4) traitée par l'acide sulfurique. Par contre, ils ont pu caractériser dans cette essence des traces de phellandrène à l'aide du nitrile de cet hydrocarbure, fusible à 102° C.

D'autre part Umney et Swinton (5) ont isolé de l'essence de citron de nouveaux constituants: l'acétate [de géranyle, et, dans une essence d'autre provenance, ils ont trouvé à côté de cet éther de l'acétate de linalyle.

Ils ont distillé dans le vide 1,800 kil. sur 2 kilogrammes d'essence de citron de Messine. Le résidu a été agité avec une solution chaude de bisulfite à 30 °/₀ jusqu'à ce qu'il n'ait plus diminué de volume. L'indice de saponification de ce produit soigneusement lavé correspondait à 35,7 °/₀ d'éther calculé en acétate de géranyle. On l'a saponifié par la potasse alcoolique et de la solution saline on a déplacé de l'acide acétique par distillation avec de l'acide sulfurique étendu.

Pour caractériser l'alcool, uni dans l'essence primitive à l'acide acétique, les auteurs ont opéré sur une plus grande quantité d'essence, et, du produit de saponification du résidu de distillation ils ont obtenu une fraction bouillant entre 225 et 240°, encore active optiquement (+ 5°) de densité 0,887 à 15° C, d'où ils ont isolé le géraniol par l'intermédiaire de sa combinaison avec le chlorure de calcium.

D'une essence de citron de Palerme, ils ont pu isoler, par le même procédé, du linalol et une trace de géraniol, mais point de citronellol dont l'aldéhyde, le citronellal existe cependant en quantité notable dans toutes les essences de citron.

Essence de mandarines. — On connaissait jusqu'ici, comme constituants de cette essence, le limonène, le citral et probablement le citronellal. MM. Flatau et H. Labbé ont repris récemment l'étude de cette essence (6). Le limonène en forme la majeure partie, environ 98 °/₀. Le citral y est contenu en très faible quantité et l'odeur caractéristique de l'essence paraît due à un éther qui représente au plus 1 °/₀ du poids de l'essence, insoluble dans l'alcool, offrant à un haut de-

(1) *Le Stazioni sperimentali agr. ital.*, 1898, p. 41. — (2) *Loc. cit.*, avril 1898, p. 21.
(3) *Monit. scient.*, 1897, p. 791. — (4) *Journ. pharm. chim.*, (5), 27, p. 50.
(5) *Pharm. Journal*, 1898, p. 196 et 1898, II, p. 370. — (6) *Bulletin Soc. chim.*, 1898, t. XIX, p. 364.

gré l'odeur agréable de l'écorce du fruit et possédant les propriétés de l'éther extrait dans les mêmes conditions de l'essence de Portugal.

Essence de Portugal. — Les mêmes auteurs ont examiné l'essence de Portugal (de zeste d'oranges) que Wallach avait également trouvée composée pour la plus grande partie de limonène, d'un peu de citral et d'une substance oxygénée non déterminée. Cette substance, d'après MM. Flatau et Labbé, est un éther d'un acide complexe à 21 atomes de carbone et deux doubles liaisons ; il y aurait de plus, dans l'essence de Portugal, un aldéhyde ayant une odeur caractéristique d'orange, de l'acide et de l'alcool myristique.

Les auteurs ont agité 500 grammes d'essence avec un volume égal d'une solution saturée de bisulfite. Ils ont obtenu un volumineux précipité, qui, décomposé par la potasse aqueuse, en présence d'éther, a fourni environ 1 gramme d'un mélange de citronellal et du nouvel aldéhyde à odeur d'orange.

D'autre part, à la saponification, une petite quantité d'alcali se trouve neutralisé, ce qui prouve la présence d'un acide ou d'un éther. Pour l'isoler, on a distillé l'essence sous la pression ordinaire ; 95 °/₀ environ passent jusqu'à 177-178° C ; le résidu a été saponifié, et, de la solution alcaline, on a isolé par extraction à l'éther l'acide non saturé, liquide dont nous avons parlé. Son sel d'argent fond à 138-140° ; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et la benzine. Le sel de baryum est en poudre jaune à point de fusion incertain. L'acide libre absorbe 2 molécules de brome en donnant un bromure de couleur jaune, fusible entre 94 et 96°, insoluble dans la ligroïne, aisément soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, de même que son éther éthylique. Grâce cette insolubilité relative dans l'alcool de l'acide et de ses éthers, les auteurs ont réussi à l'isoler par un procédé plus simple. Après avoir séparé par distillation les 95 °/₀ de l'essence, ils ont repris le résidu par l'alcool froid. L'éther se sépare sous forme de poudre brune que l'on purifie par des lavages répétés à l'alcool.

Cet éther fondant à 64-65° possède une agréable odeur d'oranges ; il est aisément soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, presque insoluble dans l'alcool froid et peu soluble dans l'alcool chaud. Comme l'acide dont il dérive, cet éther absorbe du brome en donnant un bromure fusible à 56-57°. Les auteurs se réservent l'étude plus complète de cet intéressant constituant, auquel l'essence d'orange paraît devoir son odeur caractéristique bien qu'il n'en forme que moins d'un centième.

Une variété d'essence d'oranges a été étudiée par J. Parry [1]. Elle est obtenue de l'orange Tangerine (de Tanger ?) et se distingue nettement des essences obtenues avec les oranges douces et amères ordinaires. Ses caractères physiques la rapprocheraient plutôt de l'essence de mandarines :

Densité à 15°,5	= 0,8589
$[\alpha]_D$	= + 70°,47

Par un refroidissement soutenu, l'essence abandonne des aiguilles cristallines jaunes qui ne se décolorent pas par recristallisation dans l'alcool étendu et fondent vers 70° C. Ce corps est sans doute analogue à la limettine qu'on isole de l'essence de limettes.

Citral. — Rappelons seulement ici la magistrale étude publiée par Tiemann sur la constitution du citral et de ses dérivés [2]. Il a été publié depuis, sur ce composé, plusieurs études, en particulier touchant des procédés de dosage ou de séparation de cet aldéhyde d'avec les constituants qui l'accompagnent dans les essences de lemongrass, de citron ou d'autres essences analogues.

Nous les résumons plus loin au chapitre de l'essence de lemongrass.

Essence d'eucalyptus

Cette essence a joui d'une grande vogue, durant les dernières épidémies d'influenza, dans tous les pays anglo-saxons. Il semble qu'aujourd'hui cette mode thérapeutique soit bien passée ; mais durant son règne on avait fait essence de tout bois et l'on trouve aujourd'hui dans le commerce des essences de toutes provenances géographiques et botaniques. C'est l'Australie qui est la principale productrice, puis l'Algérie, le Portugal, la Californie, etc. Les variétés d'eucalyptus qu'on a employées à la production de l'essence paraissent assez nombreuses et c'est récemment seulement qu'on a pu les obtenir avec de bonnes garanties de pureté et de provenance pour comparer leurs caractères physiques et leur teneur respective en *eucalyptol* (cinéol) qui, au point de vue pharmaceutique, est le véritable critère de la valeur de l'essence.

Les principales sources commerciales paraissent être *eucalyptus globulus* et *eucalyptus amygdalina* ; l'essence du premier est plus riche en cinéol. La nouvelle pharmacopée anglaise (édition 1898) spécifie l'essence de l'*E. globulus*, à l'exclusion d'autres variétés. Celle du second contient plus de phellandrène.

---

(1) *Chemist and Drugg.*, 53 (1899), p. 420, *Sch. Bericht*, avril 1899, p. 20.
(2) *Monit. scient.*, 1898, pages 609 et 695.

Baker et Smith (1) ont étudié le produit distillé de quelques-unes des nombreuses variétés d'eucalyptus de la Nouvelle Galles du Sud.

Eucalyptus obliqua (L'Hér.)
E., baileyana (F. v. M.)
E., macrorrhyncha (F. v. M.)
E., capitellata (Sm.)
E., eugenioïdes (Sieb.)
E., fastigiata (Deane et Maiden).
E., piperita (Link.)
E., triantha (Link.)

Les mieux connues de ces variétés : *E.* macrorrhyncha (red Stringybark), *E. capitellata* (white St.) et *E. eugenioïdes* (brown St.) ont été exactement décrites au point de vue botanique par Deane et Maiden (2). Ce sont les essences qui en proviennent que les auteurs ont examinées.

Essence d'eucalyptus macrorrhyncha. — La moyenne de rendement en essence de 9 expériences est de 0,287 %. Le produit est une huile de couleur rouge brune et d'odeur agréable. Densité à 18° = 0,927. Le pouvoir rotatoire n'a pu être fixé à cause de la forte coloration de l'essence ; mais il paraît variable car les portions légères de rectification, moins colorées, sont tantôt dextrogyres, tantôt lévogyres.

L'essence ne donne pas directement avec l'acide phosphorique la réaction bien nette du cinéol ; mais dans la fraction bouillant de 177 à 182°, on a pu doser par l'acide phosphorique 53,2 % de cinéol. On a caractérisé de plus dans l'essence de petites quantités de phellandrène et d'éthers indéterminés ; les fractions lourdes se concrètent à la longue et fournissent par cristallisation une notable quantité du composé que les auteurs ont isolé également de l'*eucalyptus piperita* Sm. (Sydney Peppermint) et qu'ils ont dénommé *eudesmol*. Ce corps fond à 74-75° et bout entre 270 et 272° C.

Essence d'eucalyptus capitellata. — Rendement moyen 0,103 %. L'essence se présente sous la forme d'une huile rouge foncé de poids spécifique 0,9153 à 18°. La coloration rend impossible la détermination du pouvoir rotatoire. Des fractions bouillant entre 175 et 198° on a isolé, par la méthode phosphorique, 38,4 % de cinéol. Cette essence contient des traces seulement de phellandrène et très peu d'eudesmol.

Essence d'eucalyptus eugenioïdes. — Rendement assez considérable allant de 0,689 % à 0,795 %. Cette essence est incolore et d'odeur assez agréable :

Poids spécifique à 22°	= 0,907 à 0,908
$(\alpha)_D$	= + 3,745 à + 5,246

Contient en cinéol de 28,4 à 31,4 % et ne donne pas la réaction de phellandrène.

G. Smith a examiné les essences provenant de deux autres espèces d'eucalyptus récemment décrites par R. T. Baker (3). Ces essences offrent cette particularité intéressante qu'elles contiennent toutes deux du pinène comme constituant principal, hydrocarbure rencontré jusqu'ici, pour les essences d'eucalyptus, seulement dans les variétés de la classe des *E. globulus*. Par contre, elles ne contiennent que peu de cinéol.

Voici les caractères de ces deux essences :

Essence de l'eucalyptus dextropinea (« Messmate » « Stringybark »).

Rendement % des feuilles distillées	0,825 à 0,850
Poids spécifique de l'essence à 17°C	0,8743 à 0,8763
Point d'ébullition du pinène obtenu	156°
Poids spécifique du pinène obtenu	0,8629 à $\frac{18°}{12°}$
$(\alpha)_D$ à 18°C	+ 41°,2

Essence d'eucalyptus laevopinea (« Silver-Top-Stringybark »).

Rendement % des feuilles	0,66 %
Poids spécifique de l'essence à 18°	0,8732
Point d'ébullition du pinène obtenu	157°
Poids spécifique du pinène obtenu	0,8626
$(\alpha)_D$ à 19°C	— 48°,63

Les hydrocarbures offrent les propriétés chimiques caractéristiques des pinènes de conifères, mais ils s'en distinguent par un pouvoir rotatoire un peu plus élevé. Bien que Smith les tienne

(1) *On the stringybark Trees of. N. S. Wales, especially in regard to theiressential oils. Proceedings of the Royal Soc. of. N. S. Wales*, 1898, p. 104 — d'après Schimmel et Cie.

(2) *Proceedings of the Linn. Soc. of. N. S. Wales*, 21 (1896), p. 798.

(3) *Proceedings of. the Lin. Soc. of. N. S. Wales*, 1898, vol. XXVI, p. 414 et vol. XXXII, p. 195.

pour identiques avec le pinène droit et le pinène gauche des essences de térébenthine, il propose cependant de dénommer l'hydrocarbure dextrogyre *eucalyptène* et le lévogyre *eudesmène*. Les auteurs du *Bericht* de Schimmel et Cie s'élèvent avec raison contre cette proposition.

Pourquoi, alors qu'on tient pour démontrée l'identité de ces carbures avec des types déjà connus, les désigner par des noms spéciaux, alors que les efforts de la chimie moderne, dans la série des terpènes, ont tendu à faire disparaître les dénominations d'origine, au fur et à mesure que l'identité de l'hydrocarbure qu'ils désignaient avec un type déjà connu était mise hors de doute ?

De légères différences dans le pouvoir rotatoire ne justifient nullement un nom nouveau lorsque l'hydrocarbure peut être caractérisé par des dérivés à propriétés bien tranchées et que son signalement se confond, à des nuances de propriétés optiques près, avec celui d'un hydrocarbure classé.

Si le pinène droit de l'essence de térébenthine ne dévie pas autant que le pinène de l'*E. dextropinea*, on connaît cependant un pinène de conifère, extrait de l'essence de *Pinus Cembra*, qui dévie encore plus, $(\alpha)_D$ étant + 45°,04.

Pour le pinène de l'essence de térébenthine française on a signalé des valeurs de $(\alpha)_D$ = — 43°,4 qui se rapprochent de celles de l'*eudesmène*.

En collaboration, R. T. Baker et H. G. Smith (1) ont étudié l'essence d'une variété d'eucalyptus « Grey Gum » qui, à côté du Kino (?), drogue de la *pharm. brit.* — le kino de la *pharm. fr.*, est le suc desséché du *Pterocarpus Marsupium Roxb* — fournit un bois d'ébénisterie très estimé. Cet arbre est l'*E. punctata* D.C. également classé comme *E. terecticornis* Sm. var. *brachycoris*. Il croît sur toute la côte de la Nouvelle Galles du Sud, depuis le Queensland jusqu'aux confins de Victoria.

Essence d'eucalyptus punctata. — Le rendement de 9 distillations, effectuées sur des feuilles et jeunes rameaux cueillis en différentes régions, a varié de 0,63 à 1,19 %:

Poids spécifique à 17° C.	— 0,9122 à 0,9205
Deux des essences obtenues étaient lévogyres $(\alpha)_D$	= — 0°,92 et — 2°,52
Les autres sept, dextrogyres, déviaient : $(\alpha)_D$	= + 0°,54 à + 4°,44

L'échantillon moyen des neuf distillations a donné :

d à 16°	0°,915
$(\alpha)_D$	+ 0°,927
Teneur en cinéol (par P^2O^5)	46,4 à 64,5 %

On n'a pu caractériser le phellandrène dans aucune de ces essences.

Essence d'eucalyptus loxophleba provenant d'un eucalyptus commun en Australie occidentale, notamment aux environs de la ville d'York et dénommé, à cause de cela, « York Gum ». Le rendement en essence n'est pas indiqué.

L'essence possède une odeur désagréable et irrite les voies respiratoires en provoquant une toux très vive.

Poids spécifique à 15°,5	0°,8828
Pouvoir rotatoire	environ + 5°

La distillation fractionnée a donné :

De 168 à 171°	68 %	De 176 à 182°	2 %
De 171 à 176°	14 »	De 182 à 187°	8 »

La teneur en cinéol a été estimée à 15-20 %. Agitée avec du bisulfite, l'essence diminue de 20 % de son volume ; elle contient donc une proportion notable d'aldéhydes ou de kétones ; on a trouvé de plus du phellandrène mais point d'alcool amylique qui existe, comme l'on sait, en petites quantités dans les essences d'*E. globulus*.

Les chimistes de la maison Schimmel et Cie ont examiné quelques essences d'eucalyptus provenant de plantations récemment mises en exploitation en Portugal.

Essence d'eucalyptus rostrata Schlecht. — Odeur agréable, forte teneur en cinéol.

Poids spécifique à 15°	0°,921
$(\alpha)_D$ à 30°	1°,8'

Soluble dans 2 parties d'alcool à 70 %. Pas de réaction du phellandrène avec le nitrite de sodium et l'acide acétique cristallisable.

Essence d'eucalyptus résinifera Smith (?). — L'espèce qui a fourni cette essence n'est pas tout à fait certaine. On y a trouvé du cinéol, du phellandrène et un terpène.

Poids spécifique à 15°	0°,893
$(\alpha)_D$ à 30°	— 17°,8'

Insoluble dans l'alcool à 70 et l'alcool à 80 %.

(1) *Loc. cit.*, vol. XXXI, p. 259.

Essence d'eucalyptus obliqua L'Hérit. — Contient du phellandrène à côté du cinéol, se dissout dans son volume d'alcool à 80 %.

Poids spécifique à 15°	0°,914
$(\alpha)_D$	— 7°,28'

Comme on le voit, les essences provenant des différentes espèces de la famille des eucalyptus offrent des différences très considérables de composition. On a rencontré jusqu'ici, dans ces essences, les composés suivants :

Cinéol, citral, citronellal, aldéhyde cuminique, cymène, pinène, phellandrène. On y a signalé encore de petites quantités d'autres composés mal déterminés.

Au point de vue de leur emploi en pharmacie, les essences riches en cinéol sont seules appréciées et seules utilisables. Or, celles qui contiennent le plus de cinéol ne contiennent, en général, comme hydrocarbure concomitant, que du pinène et point de phellandrène, tandis que les essences où l'on rencontre ce dernier carbure sont toutes pauvres en cinéol. Il y a là un moyen d'essai de l'essence à usage pharmaceutique à ne pas négliger, surtout en l'absence d'une méthode de dosage précise pour le cinéol. Les chimistes de Schimmel et Cie ont appliqué la méthode à l'acide phosphorique, employée par les auteurs australiens, Baker et Smith, à des mélanges contenant des proportions connues de cinéol, et obtenu des résultats peu satisfaisants. Les teneurs en cinéol, citées dans les études précédentes, ne doivent être admises que comme des approximations.

S'il était démontré que la valeur thérapeutique de l'essence d'eucalyptus se mesure à sa teneur en cinéol, il serait indiqué de rayer des codex l'essence d'eucalyptus, même avec la spécification *E. globulus*, pour la remplacer par le cinéol pur.

Essence de fenouil amer

Cette essence a fait l'objet d'une étude de E. Tardy (1). Obtenue par distillation des fruits du fenouil amer cultivé dans le Sud de la France, cette essence, de couleur jaunâtre, a une odeur térébenthinée et un goût anisé.

Poids spécifique à 0°	1,007
Pouvoir rotatoire, tube de 100mm	+ 18°20' :

L'essence, après avoir été débarrassée d'acide anisique par traitement avec une lessive alcaline étendue, a été agitée avec du bisulfite. La fraction non dissoute a été rectifiée à la pression ordinaire. Dans les portions bouillant avant 235°, l'auteur a reconnu la présence de pinène, cymène, un terpène, probablement le phellandrène, de la fenone droite, du p-méthoxyallylbenzène (estragol) et de l'anéthol. La fraction bouillant au-delà de 235° était en majeure partie formée d'aldéhyde anisique qui avait échappé au premier traitement bisulfitique, et, du résidu goudronneux de la distillation, l'auteur a isolé encore de l'acide anisique.

La fraction dissoute dans le bisulfite était formée d'aldéhyde anisique et d'une kétone :

$$C^6H^4 \begin{cases} O.CH^3 \\ CH^2.CO.CH^3 \end{cases}$$

L'auteur en a encore isolé une faible quantité d'une combinaison cristalline, fondant à 213° C., probablement un produit de condensation.

L'étude des dérivés de la fenone a été continuée par plusieurs expérimentateurs :

J. A. Gardner et G. B. Cockburn (2) ont fait agir sur cette kétone le pentachlorure de phosphore dans le but d'en dériver des composés analogues à ceux que fournit le camphre avec ce réactif.

A la température ordinaire la réaction est fort lente ; après six semaines de contact, ils ont pu isoler du produit de la réaction un acide dibasique :

$$C^{10}H^{14}Cl\ PO(OH)^2$$

qui, purifié par l'intermédiaire de son sel de sodium et par cristallisation dans l'acétone, fond à 196°.

Cet acide est optiquement actif ; en solution alcoolique, on a trouvé :

$(\alpha)_D$	7°,56'

Les auteurs ont obtenu, à côté de ce composé, un dérivé chloré, probablement une chlorfenone $C^{10}H^{15}Cl$.

Les mêmes auteurs ont étudié les produits d'oxydation du fenène.

Ils ont chauffé au bain-marie cet hydrocarbure avec de l'acide nitrique concentré, dilué de son volume d'eau (3). La réaction est très active au début, mais il faut encore chauffer pendant longtemps jusqu'à ce que tout le fenène ait disparu.

(1) *Bull. Soc chim.*, (3), 17, p. 660. — (2) *Journ. chem. Soc.*, 71, p. 1156.
(3) *Ibid.*, 73, p. 275.

Par entraînement à la vapeur d'eau on élimine les acides volatils formés, parmi lesquels prédomine l'acide acétique, et l'on concentre à consistance sirupeuse. Les cristaux formés après plusieurs jours de repos sont recristallisés dans l'acide nitrique concentré, puis dans l'eau. Ils offrent la composition $C^9H^{14}O^4$ et le point de fusion de l'acide camphorique. Des liquides mères, distillés sous pression réduite, les auteurs ont isolé l'anhydride pyrocamphorique *cis*.

De son côté Wallach (1) a oxydé le fenène par le permanganate de potasse. Il a obtenu comme premier et principal produit un acide oxyfenènique, fondant à 152-153°, dont le sel de potassium est relativement peu soluble. Les formules développées suivantes montrent les relations entre l'hydrocarbure fenène et l'acide oxyfenènique.

```
CH² — CH —— C.CH³                 CH² — CH —— C ⟨ CO²H
|       |      ||                 |       |      |  OH
|    C (CH³)²  ||                 |    C (CH³)²  |
|       |      ||                 |       |      |
CH² — CH —— CH                    CH² — CH —— CH²
     Fenène                         Acide oxyfenènique
```

L'acide oxyfenènique se comporte comme un acide α hydroxylé ; soumis à une oxydation plus énergique il perd CO^2 et donne naissance à une kétone $C^9H^{14}O$, la fenocamphorone :

```
CH² — CH —— CO
|       |      |
|    C (CH³)²  |
|       |      |
CH² — CH —— CH²
```

Cette kétone, isomère de la phorone, représente un véritable homologue inférieur du camphre auquel elle ressemble beaucoup. Elle fond à 109-110°, donne par addition d'hydrogène un alcool correspondant $C^9H^{16}O$, le fenocamphorol, fondant à 128-130°. Avec l'hydroxylamine elle donne une oxime fondant à 69-70° qui, chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, se métamorphose en un nitrile huileux, dont l'odeur rappelle celle du nitrile campholènique.

L'acide nitrique dilué oxyde la fenocamphorone et en dérive deux acides dont l'un fond à 124°, l'autre à 202°. Ce dernier est peut-être l'acide pyrocamphorique de Gardner et Cockburn (2).

A côté de l'acide oxyfenènique, fondant à 152-153°, l'oxydation du fenène par le permanganate fournit, en proportions variables, un autre acide de même composition centésimale, $C^{10}H^{16}O^3$ qui fond à 137-138°. Wallach a constaté (3) que ces deux acides dérivent de fenènes stéréo-isomères qui prennent naissance en plus ou moins grande quantité dans la préparation du fenène au moyen du chlorure de fenyle. L'un de ces fenènes conduit par oxydation à l'acide de point de fusion 137° ; l'autre, optiquement opposé, fournit uniquement l'acide fondant à 152°. Ces deux acides dévient la lumière polarisée en sens contraire l'un de l'autre mais pas d'un même angle.

L'alcool fenolique gauche dérivé de la fenone droite, donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure lévogyre lorsqu'on opère à basse température. Ce chlorure traité par un alcaloïde, aniline ou quinoléïne, perd de l'acide chlorhydrique et donne du fenène gauche.

Si la réaction chlorurante est faite à chaud ou que l'on distille plusieurs fois le chlorure, sa déviation gauche diminue jusqu'à devenir presque nulle et le fenène qu'on en dérive alors, par ébullition avec un alcaloïde, est ou inactif ou même dextrogyre.

Le fenène droit chauffé avec de l'alcool et de l'acide sulfurique se transforme peu à peu en fenène gauche. Jusqu'ici on n'a pas pu réaliser la transformation inverse.

L'auteur a constaté une différence notable entre les fenènes droit et gauche dans la résistance à l'oxydation par le permanganate de potasse en liqueur étendue.

Le fenène lévogyre s'attaque beaucoup plus difficilement par le permanganate, en donnant l'acide oxyfenènique fondant à 152-153°, que le fenène droit d'où dérive l'acide fondant à 137° (après nouvelles purifications à 138-139°). L'oxydation fractionnée par le permanganate permet donc de séparer, d'un mélange de fenène droit et gauche, du carbure lévogyre pur.

Wallach conclut de ses études que les fenènes droit et gauche sont des isomères physiques ayant une liaison éthylènique. Il sera très intéressant de vérifier sur d'autres stéréo-isomères éthylèniques si le permanganate attaque l'un plus aisément que l'autre, comme c'est le cas pour les fenènes.

Essence de géranium

On sait que l'essence de roses contient une petite proportion d'éthers optiquement actifs (Dupont et Guerlain). De pareils éthers devaient vraisemblablement se rencontrer aussi dans les essences de géranium provenant des *pelargonium*. Le fait a été mis hors de doute par les expériences de Charabot (4) qui a traité un certain nombre d'échantillons par la potasse alcoolique ; toutes éprouvent sous cette action une diminution du pouvoir rotatoire. Il n'en est pas de même de l'essence de palmarosa (géranium de l'Inde, de l'Andropagon Schœnanthus L.) qui possède, après saponification, le même pouvoir rotatoire qu'avant et ne contient donc aucun éther actif.

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCC, p. 313. — (2) *Journ. chem. Soc.*, 69, p. 74.
(3) *Liebig's Ann.*, 302 (1898), p. 371. — (4) *Bull. Soc. chim.*, 3, t. XVII, p. 489.

Les chimistes de Schimmel et Cie ont signalé une nouvelle transformation du géraniol en linalol [1].

Ils ont repris l'étude de l'action de l'eau à haute température sur le géraniol ; Wallach et Naschold ont constaté qu'à 250° cet alcool est entièrement décomposé en hydrocarbures parmi lesquels ils ont caractérisé le dipentène comme produit principal.

Cette décomposition se produit déjà vers 200° C ; mais elle n'est alors que partielle ; on retrouve une notable proportion de géraniol inaltéré ; mais un alcool différent peut être isolé du produit de la réaction, alcool qui se confond comme odeur et propriétés physiques avec le linalol ; purifié par l'intermédiaire du sel de sodium de son éther phtalique acide, le linalol ainsi obtenu a donné comme constantes :

Ébullition sous 753 millimètres.	198 à 200°
» » 10 »	80 à 81°
Poids spécifique à 15°	0°,877

Ce linalol est optiquement inactif.

MM. Flatau et Labbé [2] ont préparé quelques dérivés caractéristiques du géraniol.

Ils indiquent comme point de fusion du géranylphtalate d'argent 132 à 133° et du citronellylphtalate d'argent 117 à 118° [3].

En faisant agir le brome en solution acétique sur le géraniol et le citronellol, ils ont obtenu du tétrabromgéraniol et du dibromcitronellol, liquides huileux, incristallisables.

En bromant les acides géranylphtalique et citronellylphtalique, ils ont abouti de même à un acide tétrabromé pour le premier, à un acide dibromé pour le second, tous deux liquides et incristallisables, donnant des sels métalliques insolubles.

E. Erdmann décrit [4] quelques éthers du géraniol — qu'il dénomme, à l'exemple de son frère, H. Erdmann, *rhodinol* — obtenus par l'action des chlorures d'acides sur le géraniol, en présence de pyridine sèche.

Il a préparé ainsi, outre l'acétate déjà décrit par Monnet et Barbier [5].

Le butyrate de géranyle bouillant à . .	142-143° sous 13 millimètres
L'isobutyrate de géranyle bouillant à. .	135-137° » »
L'isovalérianate de géranyle bouillant à.	135-138° sous 7 millimètres
Le palmitate de géranyle bouillant vers.	260° sous 12 millimètres

Tous ces éthers sont liquides et leur odeur est d'autant moins agréable que l'acide est d'un poids moléculaire plus élevé.

Avec l'acide opianique, le géraniol a fourni un éther cristallisé qui offre quelque intérêt comme dérivé signalétique du géraniol. Cet éther se forme par union directe de l'acide et de l'alcool à 120°, puis à la fin vers 130-135° C. L'opianate de géranyle cristallise de la ligroïne, par refroidissement, en prismes microscopiques, rayonnant autour d'un point en agrégats. Il se sépare de l'alcool en fines et longues aiguilles ; point de fusion 48°,5 C.

D'après son mode de formation et ses propriétés, l'opianate de géranyle appartient probablement à la classe des pseudo-éthers de Liebermann [6] étudiés par Wegscheider [7].

Il aurait pour formule :

$$(CH^3O)^2C^6H^2 \begin{cases} CH - O.C^{10}H^{17} \\ \quad \diagdown O \\ CO \diagup \end{cases}$$

Le linalol s'unit aussi avec l'acide opianique, mais l'éther formé n'a pu être cristallisé.

MM. Flatau et Labbé signalent, dans l'essence de géranium de Bourbon, outre les acides acétique et valérique, un acide dont le sel d'argent est représenté par la formule : $C^{10}H^{17}O^2Ag$ [8]. De l'essence de géranium de l'Inde, ils ont isolé par saponification un acide $C^{14}H^{28}O^2$ fondant à 28°,2, probablement isomère de l'acide myristique.

Les mêmes auteurs décrivent une méthode nouvelle de séparation du géraniol et du citronellol [9], par l'intermédiaire des éthers phtaliques, méthode d'une application facile à la détermination quantitative de ces constituants dans le mélange d'alcools obtenu par saponification d'une essence.

L'essence est saponifiée ; l'huile séparée est rectifiée dans le vide et la fraction qui passe sous 30 millimètres de pression entre 120 et 140°, est chauffée pendant une heure au réfrigérant à reflux avec son poids d'anhydride phtalique et un volume égal de benzène. On ajoute du carbonate de soude, de l'eau, extrait à l'éther les composés non éthérifiés, et finalement déplace par l'acide chlorhydrique les phtalates acides de géraniol et de citronellol.

---

(1) *Berichte April.*, 1898. — (2) *Bull. soc. chim.*, 1898, p. 93.
(3) Erdmann et Huth indiquent pour ce dernier 120 à 124°. — (4) *Berichte d. d. ch. G.* 31, p. 356.
(5) *Compt. Rend.*, 117, p. 1092. — (6) *Berichte d. d. ch. G.* 20, p. 881. — (7) *Monatsh. f. Ch.* 13, p. 261.
(8) *C. R. Acad. Monit. Scient.*, 1898, p. 606. — (9) *Monit. Scient.*, 1898, p. 601.

Ces éthers sont dissous dans la ligroïne et ce solvant refroidi jusqu'à — 5° abandonne l'acide géranylphtalique en cristaux, l'acide citronellylphtalique restant tout entier en dissolution.

Ce procédé se prête à la préparation du géraniol pur industriel. Il est plus difficile de préparer par ce moyen le citronellol pur, l'acide géranylphtalique étant, à la vérité, peu soluble, mais non pas insoluble dans la ligroïne. Cette circonstance doit fausser un peu les teneurs réciproques en géraniol et citronellol indiquées par les auteurs pour les essences qu'ils ont examinées. Rappelons ici leurs résultats :

	Proportion des alcools °/₀ du poids de l'essence	Constitués par	
		Géraniol	Citronellol
Essence de palmarosa (Géranium de l'Inde)	80 °/₀	63	17
Essence de citronelle	46 »	40	6
Essence de géranium (Bourbon)	80 »	70	10
Essence de roses de Bulgarie	85 à 90 °/₀	70	15
Essence de mélisse	32 °/₀	20	12

Barbier [1] a soumis le géraniol (qu'il appelle lémonol [2]), à l'action prolongée de la potasse alcoolique. Il a obtenu un alcool tertiaire dont il représente la formule par le schéma :

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}} - CH^3$$

qui représente un diméthylhepténol.

Cet alcool bout à 79° sous 10 millimètres de pression. Son odeur rappelle celle de la méthylhepténone.

F. Tiemann [3] a étudié le même corps qui doit, d'après lui, être envisagé, non comme diméthylhepténol $C^9H^{18}O$, mais comme méthylhepténol $C^8H^{16}O$. Il l'a identifié avec le méthylhepténol, connu déjà par les travaux de Wallach, de Tiemann et Semmler, qui bout à 85-86° sous 15 millimètres de pression et entre 175 et 176° sous la pression atmosphérique.

Tandis que le géraniol, chauffé avec la potasse alcoolique, fournit une notable proportion de méthylhepténol, son isomère, le linalol est à peine altéré dans les mêmes conditions.

Les chimistes de Schimmel et Cie pensent également, d'après les résultats analytiques, que c'est à du méthylhepténol que Barbier a eu affaire [4].

Ce dernier, cependant, a préparé, en faisant agir l'iodure de méthyle sur la méthylhepténone naturelle, en présence de tournure de magnésium, du diméthylhepténol qu'il tient pour identique à celui dérivé du géraniol (lémonol) [5]. La question ne peut être tranchée que par de nouvelles expériences.

Tiemann vient d'établir directement la relation entre le géraniol $C^{10}H^{18}O$ et le citronellol $C^{10}H^{20}O$. On soupçonnait déjà l'étroite parenté de ces deux alcools qui se rencontrent le plus souvent ensemble dans les huiles essentielles [6] ; mais on n'avait pas réussi, jusqu'ici, à passer du géraniol au citronellol par fixation d'hydrogène. Cette métamorphose n'a, d'ailleurs, été obtenue que par un détour assez compliqué. Nous résumons ici ce travail de l'illustre chimiste, complément aux belles études qu'il a réunies sous le titre : « Sur les kétones de la violette et les combinaisons avoisinantes de la série du citral » [7].

Les études analytiques de Tiemann et R. Schmidt [8] ont conduit aux formules suivantes pour :

Le citronellol : $(CH^3)^2C{:}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^2.CH^2.OH$

Le citronellal : $(CH^3)^2C{:}CH.CH^2.CH^2\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^2.COH$

L'acide citronellique : $(CH^3)^2C{:}CH.CH^2.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^2.CO^2H$

(1) Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet, le diméthylhepténol. *C. R. Acad.*, 126, p. 1423. — *Monit. Scient.*, 1898, p. 523.

(2) Il serait vraiment à désirer que les chimistes terpéniques s'entendissent sur les dénominations, au moins des composés les plus connus, et que l'un n'appelât pas *lémonol* ce que l'autre appelle *géraniol* et un troisième *rhodinol*. Cette question pourrait être utilement posée au Congrès des chimistes de la prochaine exposition.

(3) *Berichte d. d. ch. Ges.* 31, p. 2989. — (4) *Berichte* d'octobre 1898.

(5) *C. R. Acad.*, 128, p. 110. — *Monit. Scient.*, 1899, p. 227. — (6) *Berichte d. d., ch. G.*, 1898, p. 2899.

(7) *Monit. Scient.*, 1898, pages 609 et 695. — (8) *Loc. cit.*

L'acide citronellique apparaît, d'après cette formule, comme un acide géranique dihydré aux atomes de carbone $\alpha\beta$. On sait que les acides $\alpha\beta$ non saturés se transforment facilement, en général, en acides saturés correspondants, par l'action de l'hydrogène naissant.

Cependant la transformation de l'acide géranique en acide dihydrogéranique ou citronellique, ne réussit pas dans les conditions de réduction ordinaire, c'est-à dire en liqueur aqueuse bouillante par l'amalgame de sodium.

L'auteur est arrivé au but en chauffant au réfrigérant à reflux, une solution d'acide géranique dans 10 fois son poids d'alcool amylique et ajoutant rapidement presque d'un seul coup, un poids de sodium égal à celui de l'acide. Le rendement en acide citronellique pur a dépassé 60 %. L'acide synthétique est naturellement inactif.

Pour ne laisser aucun doute sur son identité, on l'a comparé avec l'acide citronellique dérivé du citronellol par l'intermédiaire de l'oxime et du nitrile.

De l'acide citronellique on passe, par distillation sèche de son sel de calcium avec du formiate de calcium, à l'aldéhyde citronellal. Le rendement est assez faible, environ 12 % du poids de l'acide distillé. L'aldéhyde a été identifié par son dérivé, l'acide citronellylnaphtocinchonique de Dœbner, fondant à 225°.

On sait que la réduction du citronellal en citronellol n'offre aucune difficulté [1].

(*A Suivre*).

SUR L'ESSAI DES EAUX INDUSTRIELLES

Par **MM. Léo Vignon** et **Louis Meunier**.

La méthode que nous allons exposer, et qui n'est qu'une modification de celle déjà décrite par M. Léo Vignon, a pour but de déterminer *rapidement et très facilement* :

1° La quantité de chaux nécessaire à la saturation intégrale de l'acide carbonique libre ou à demi combiné, contenu dans les eaux, et à doser exactement cet acide.

2° La quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation intégrale des chlorures et sulfates de calcium et de magnésium contenus dans les eaux industrielles, en carbonates de calcium et de magnésium.

On sait que la détermination de ces deux quantités est indispensable lorsque l'on a en vue, soit l'épuration chimique des eaux industrielles, soit l'emploi du carbonate de soude comme agent de désincrustation des chaudières à vapeur.

Epuration chimique des eaux industielles

L'épuration chimique des eaux industrielles s'effectue sur les eaux dont le degré hydrotimétrique dépasse une certaine limite, variable avec les industries. Elle consiste à saturer par la chaux l'acide carbonique libre ou demi-combiné, et à précipiter les sels de calcium et de magnésium à l'état de carbonates.

Les réactions semblent donc pouvoir être exprimées sensiblement par les équations suivantes :

(1) $CO^2 + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + H^2O$
(2) $(CO^3H)^2Ca + Ca(OH)^2 = 2(CO^3Ca) + 2H^2O$
(3) $(CO^3H)^2Mg + Ca(OH)^2 = CO^3Mg + CO^3Ca + 2H^2O$
} action de la chaux

(4) $CaCl^2 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + 2NaCl$
(5) $CaSO^4 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Na^2$
} action du carbonate de soude

(6) nMgCl² + nCO³Na² + H²O = carbonate basique de magnésium + $2n$NaCl + CO²

(7) $2n$MgSO⁴ + nCO³Na² + H²O = carbonate basique de magnésium + $2n$SO⁴Na² + CO²

Or, le carbonate de calcium est un peu soluble dans l'eau, l'hydrocarbonate de magnésium l'est davantage. Il en résulte que si l'on remarque l'état de dilution des liqueurs qui réagissent, les réactions précédentes ne sont jamais complètes lorsqu'on effectue industriellement la purification, et la limite que l'on atteint varie : 1° avec le temps pendant lequel la réaction se poursuit ; 2° avec les proportions relatives et absolues des différents sels dissous dans l'eau ; 3° avec la température à laquelle s'effectue la purification.

Il est donc impossible d'établir une méthode d'essai des eaux devant subir l'épuration chimique, en se plaçant dans les conditions industrielles, puisque ces conditions ne sont jamais constantes, même avec un appareil déterminé, car dans ce dernier cas le temps de l'épuration variant chaque fois suivant les besoins de l'usine, l'influence du temps se fait sentir dans de très notables proportions.

---

(1) *Loc. cit.*

Aussi, à la suite d'un grand nombre d'essais effectués avec des liqueurs titrées des différents sels contenus dans l'eau, avons-nous renoncé à déterminer exactement les quantités de carbonate de sodium et de chaux qui réagiront effectivement dans la purification industrielle d'une eau déterminée, et avons-nous modifié l'ancienne méthode décrite par M. Léo Vignon, de manière à pouvoir résoudre le problème suivant qui est alors bien défini et qui ne comporte pas plusieurs solutions.

Etant donnée une eau industrielle, déterminer par une méthode simple et rapide : 1° *la quantité totale d'acide carbonique libre ou demi-combiné contenu dans cette eau, et par suite la quantité totale de chaux nécessaire pour la saturer intégralement* ; 2° *la quantité totale de carbonate de soude nécessaire pour transformer intégralement les chlorures et sulfates de calcium et de magnésium en carbonates de calcium et de magnésium.*

Nous obtiendrons ainsi des nombres limites, mais fixes, nous donnant une valeur exacte de la qualité de l'eau au point de vue de l'industrie à laquelle elle est destinée.

Il est bien évident que lorsque l'on effectuera la purification, il sera nécessaire de réduire les nombres précédents, dans des proportions déterminées par le temps que doit durer l'opération et par la température à laquelle elle s'effectue. Nous nous proposons, d'ailleurs, de faire connaître, dans une prochaine communication, les coefficients de ces corrections.

Nous avons résolu le problème analytique en introduisant, dans le milieu réagissant, un liquide susceptible d'insolubiliser les carbonates de calcium et de magnésium, sans précipiter cependant les sels dissous dans l'eau, de manière à obtenir de suite une réaction totale.

Après l'essai de différentes substances, nous avons adopté l'emploi de l'alcool à un état de dilution convenable.

L'insolubilisation complète des carbonates présentait également le grand avantage de faire disparaître la coloration sensible qu'ils donnent avec la phénol-phtaléine employée comme réactif, coloration qui venait troubler et rendre indécises les indications de ce réactif. Enfin, l'emploi de l'alcool nous permettait d'effectuer nos titrages à froid, et d'obtenir en quelques minutes la fin de la réaction, annulant ainsi les différences obtenues par les méthodes à chaud qui fournissaient des résultats sensiblement différents avec les conditions et la durée des expériences.

Emploi du carbonate de soude comme agent désincrustant

Dans le but d'éviter, ou tout au moins de diminuer dans de larges proportions, l'incrustation des chaudières à vapeur alimentées avec des eaux chargées de sels minéraux, on peut :

1° Leur faire subir une épuration chimique préalable identique à celle que nous venons d'étudier ;

2° Ajouter directement dans la chaudière du carbonate de sodium seul.

Dans ce dernier cas l'action du carbonate de sodium a toujours lieu à l'ébullition et peut être résumée sensiblement dans les équations suivantes :

$$(1) \quad (CO^3H)^2Ca + Na^2CO^3 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{pulvérulent}} + 2\,(CO^3HNa)$$

$$(2) \quad (CO^3H)^2Mg + Na^2CO^3 = \underbrace{MgCO^3}_{\text{pulvérulent}} + 2\,(CO^3HNa)$$

$$(3) \quad CaCl^2 + Na^2CO^3 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{pulvérulent}} + 2\,NaCl$$

$$(4) \quad CaSO^4 + Na^3CO^2 = \underbrace{CaCO^3}_{\text{pulvérulent}} + SO^4Na^2$$

$$(5) \quad nMgCl^2 + nCO^3Na^2 + H^2O = \text{carbonate basique de Mg} + 2nNaCl + CO^2$$

$$(6) \quad nMgSO^4 + nCO^3Na^2 + H^2O = \text{carbonate basique de Mg} + nNa^2SO^4 + CO^2$$

Le bicarbonate de sodium qui prend naissance dans les deux premières réactions se décompose à l'ébullition

$$2\,(CO^3HNa) = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

de telle sorte que le carbonate de sodium qui réagit dans les équations (1) et (2) est constamment régénéré, et qu'il suffit de l'introduire une fois pour toutes dans l'appareil.

Le carbonate de sodium réellement consommé dans une opération est donc celui qui correspond aux chlorures et sulfates de calcium et de magnésium (Equations 3 et 4). Mais, dans ce cas, les différentes réactions sont complètes, car l'eau qui est éliminée par l'ébullition abandonne dans la chaudière tous ses sels qui finissent par atteindre une concentration suffisante pour entrer complètement en réaction avec le carbonate de soude.

Les indications fournies par la méthode devront donc être, dans ce cas, acceptées sans corrections.

Conclusions

Il résulte donc de tout ce qui précède qu'il est nécessaire de doser :

1° L'acide carbonique libre ou à demi-combiné ;

2° La quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation des chlorures et des sulfates de calcium et de magnésium après élimination des carbonates de ces mêmes métaux. Nous décrirons d'abord la méthode analytique à laquelle nous nous sommes arrêtés et nous rappellerons ensuite les calculs qui sont nécessaires pour la pratique.

Méthodes analytiques.

I. — Dosage de l'acide carbonique libre ou a demi-combiné

Principe. — *a*) L'acide carbonique libre ou à demi-combiné possède la propriété de décolorer la liqueur rouge obtenue par le mélange d'eau de chaux et de solution alcoolique de phénolphtaléine.

b) L'action de l'eau de chaux sur l'acide carbonique libre ou à demi-combiné est complète et beaucoup plus rapide si la réaction s'effectue dans une solution contenant 50 °/₀ d'alcool, en raison de l'insolubilité du carbonate de chaux dans ce milieu.

Il résulte de ce qui précède que l'acide carbonique libre ou à demi-combiné peut être dosé très rapidement par saturation au moyen d'une solution titrée d'hydrate de chaux en présence d'une quantité convenable d'alcool, en employant la phénophtaléine comme indicateur coloré.

Réactifs. — *a*) *Une solution saturée d'hydrate de chaux.* — Prendre 10 grammes environ de chaux vive bien blanche, l'éteindre sur une soucoupe avec un peu d'eau distillée, l'introduire dans un flacon de 2 à 3 litres qu'on remplit avec de l'eau distillée récemment bouillie, laisser reposer. La liqueur claire renferme 1,8 gr. de $Ca(OH)^2$ par litre (à la température de 15°).

b) *Une solution alcoolique de phénolphtaléine bien neutre.* — Obtenue en dissolvant 5 grammes de phénolphtaléine dans 100 centimètres cubes d'alcool à 93° et filtrant après une heure de digestion.

c) *De l'alcool à* 93° (*neutre*), ayant bouilli immédiatement avant d'effectuer le dosage.

Mode opératoire. — 1° Introduire dans une éprouvette de 100 centimètres cubes bouchée à l'émeri, 50 centimètres cubes d'eau distillée récemment bouillie dans une capsule de nickel, compléter le volume à 100 centimètres cubes avec de l'alcool à 93° préalablement bouilli dans un ballon de verre. Ramener l'éprouvette à la température ordinaire en refroidissant sous un courant d'eau et ajouter 10 gouttes de la solution de phénolphtaléine, verser à l'aide d'une burette graduée, 1 centimètre cube d'eau de chaux.

On obtient ainsi un type auquel on comparera le dosage.

2° Introduire dans une deuxième éprouvette identique à la précédente, 50 centimètres cubes d'eau à analyser, compléter le volume à 100 centimètres cubes avec de l'alcool bouilli, refroidir l'éprouvette pour ramener le mélange à la température ordinaire ; ajouter 10 gouttes de phénolphtaléine, et verser à l'aide de la burette en agitant de temps en temps la solution d'eau de chaux jusqu'à coloration persistante identique à celle du type.

Soit n le nombre de centimètres cubes employés. Le volume d'acide carbonique libre ou à demi-combiné, après déduction de 1 centimètre cube employé pour le type contenu dans l'eau est, en centimètres cubes pour 1 litre d'eau (ou en litres par mètre cube d'eau).

$$V = \frac{n \times 1{,}8 \times 22 \times 1\,000}{50 \times 37 \times 1{,}977} = \frac{n \times 1{,}8 \times 1\,000}{50} \times 0{,}3 = n \times 10{,}8$$

II. — Dosage du carbonate de sodium nécessaire a la transformation des chlorures et des sulfates

Principe. — *a*) Les sulfates et chlorures de calcium et de magnésium dissous dans l'eau sont intégralement et rapidement transformés en carbonates par l'action d'une solution de carbonate de soude si l'on a préalablement additionné l'eau de son volume d'alcool.

b) La phénolphtaléine n'est pas colorée par les sulfates et chlorures de calcium et de magnésium dans les conditions précédentes, mais le carbonate de soude la colore.

Il en résulte que l'on pourra déterminer dans une eau industrielle la quantité de carbonate de soude nécessaire à la transformation des chlorures et sulfates de calcium et de magnésium, en opérant dans les conditions précédentes à l'aide d'une liqueur titrée de carbonate de sodium.

Réactifs. — *a*) *Une solution de carbonate de sodium,* 1 gramme de ce sel par litre ; cette solution étant préparée à l'aide d'eau distillée bouillie.

b) *Une solution de phénolphtaléine* préparée comme précédemment.

c) *De l'alcool à* 93° récemment bouilli.

Mode opératoire. — 1° On préparera un type en introduisant dans une éprouvette de 100 centimètres graduée et bouchée à l'émeri 50 centimètres cubes d'eau distillée bouillie ; on complè-

tera le volume à 100 centimètres cubes avec de l'alcool préalablement bouilli, on refroidira, on ajoutera 10 gouttes de phénolphtaléine et 3 centimètres cubes de la solution de carbonate de soude. On obtient ainsi un type assez faible, mais son intensité est suffisante, attendu qu'en présence de l'alcool, le carbonate de chaux ne colore pas la phénolphtaléine.

2° On introduit dans une capsule de nickel 50 centimètres cubes de l'eau à analyser, on fait bouillir doucement, pendant quelques minutes, puis on verse la liqueur dans une éprouvette graduée, bouchée à l'émeri, on rince la capsule avec de l'eau distillée que l'on fait refroidir, et on complète le volume à 50 centimètres cubes avec de l'eau de lavage.

On ajoute de l'alcool à 93° récemment bouilli, de manière à amener le volume à 100 centimètres cubes, puis 10 gouttes de phénolphtaléine.

On ramène à la température ordinaire en refroidissant sous un courant d'eau. On verse alors la solution titrée de carbonate de soude, à l'aide de la burette graduée, en agitant de manière à amener la coloration à être identique à celle du type.

Soit n le nombre de centimètres cubes employés, déduction faite des 3 centimètres cubes nécessaires pour le type. La quantité de carbonate de soude nécessaire pour la transformation intégrale des chlorures et sulfates est, par mètre cube d'eau :

$$\frac{n \times 1\,000 \times 1\,000}{50 \times 1\,000} = 20\,n \text{ grammes.}$$

Calculs.

I. — Eau destinée a subir l'épuration chimique

a) Détermination de la quantité de chaux. — Supposons que nous ayons trouvé après essai, que pour 50 centimètres cubes de l'eau examinée, il faille n^{cme} de la solution d'eau de chaux saturée [1,8 gr. Ca $(OH)^2$ par litre] ; la quantité de chaux éteinte à employer par mètre cube sera en grammes

$$\frac{n \times 1\,000 \times 1\,000 \times 1{,}8}{50 \times 1\,000} = 36\,n$$

ou, en chaux vive CaO :

$$36\,n \times \frac{28}{37} = 27{,}24 \times n$$

ou, ce qui revient au même, on emploiera 2,5 grammes de CaO par litre de CO^2.

b) Détermination de la quantité de carbonate de sodium. — Nous avons vu précédemment, que pour 1 mètre cube d'eau, elle était égale à 20 n grammes, n désignant le nombre de centimètres cubes de la solution de carbonate de soude employés pour 50 centimètres cubes de l'eau examinée.

Remarque. — Les quantités de réactifs, déterminées en (a) et (b), sont *théoriques* ; ce sont celles qui correspondent aux réactions *intégrales* de l'épuration.

Mais nous avons vu que, dans la pratique, ces réactions ne s'accomplissent pas complètement, et qu'il y a lieu de diminuer les quantités, par tâtonnements, suivant les conditions dans lesquelles se pratique l'épuration (température, durée de contact des réactifs dans l'eau, etc.) ; ces conditions étant variables, elles doivent être prises en considération pour chaque cas particulier.

Finalement, 50 centimètres cubes de l'eau épurée, au moment de son emploi, ne devront pas se colorer par l'addition de 10 gouttes de phénolphtaléine à l'ébullition.

II. — Eau destinée a l'alimentation des chaudières a vapeur sans épuration préalable

a) Détermination du carbonate de sodium correspondant aux bi-carbonates. — Soit V le volume en litres de l'acide carbonique contenu dans un litre d'eau et déterminé d'après l'essai précédent ; comme 4,76 gr. de carbonate de sodium correspondent à un litre d'acide carbonique, on devra donc employer, par mètre cube d'eau, un poids de carbonate de sodium (CO^3Na^2) égal à :

$$P = V \times 1\,000 \times 4{,}76 = 4760\ V \text{ grammes}$$

Ce poids devra être ajouté une fois pour toutes et proportionnellement au volume d'eau moyen contenu dans la chaudière.

b) Détermination du carbonate de sodium correspondant aux chlorures et aux sulfates. — Nous avons vu, à propos de l'épuration chimique, qu'elle était égale à 20 n grammes pour 1 mètre cube d'eau.

Remarque. — Dans ce cas, les réactions sont intégrales, tant à cause de la température, à laquelle se trouve portée l'eau, que par suite de la concentration qu'elle subit.

Les nombres trouvés en (a) et (b) devront donc être employés sans réduction : le carbonate de soude (b), étant détruit dans la réaction, devra être employé proportionnellement au volume d'eau *évaporée* dans la chaudière.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LES COLORANTS SUBSTANTIFS

Par **M. Ch. Gassmann**.

L'idée primitive de Green, qui développait la primuline sur fibre, et l'application des couleurs diazoïques d'Horace Kœchlin marquent le point de départ d'une fabrication toute spéciale. Dans la suite on a pris en considération des phénols et des amines plus compliqués, tels que les colorants substantifs pour coton. Sous ce rapport le développement de la primuline constitue un précédent qui, dans son application sur d'autres colorants, a pris un tel essor, que nous pouvons dire que, grâce à ce progrès, certaines couleurs directes développées ont une solidité comparable à l'indigo.

Afin de pouvoir étudier à fond cette question, nous sommes forcés de nous occuper d'abord des colorants directs.

Colorants substantifs

Abstraction faite de la canarine et de quelques colorants substantifs, la teinture des fibres végétales en était réduite, jusqu'en 1884, à l'emploi de couleurs à mordant peu nombreuses et à quelques colorants basiques artificiels.

Aussi fut-ce une grande surprise de voir apparaître, en 1884, des colorants teignant le coton non mordancé en rouge d'abord, progrès dû à l'invention de Boetticher, puis en jaune, dans l'exemple de la chrysamine Bayer.

Certainement la réaction découverte par Boetticher avait été observée par plusieurs savants avant lui : on avait essayé le rouge congo comme colorant acide bleu pour laine (1), mais son emploi comme tel avait été abandonné en raison du manque absolu de solidité aux alcalis. La première application du rouge congo a été faite sur coton préparé en aluminate, afin d'imiter la genèse du rouge d'alizarine (2). On en vint finalement à perfectionner les méthodes de teinture au point auquel elles sont aujourd'hui, c'est-à-dire à teindre en présence de carbonate et de sulfate de sodium ou de sel marin.

Sans doute, à cette époque, personne ne soupçonnait l'essor que prendraient les couleurs directes. Sur le brevet congo vinrent se greffer le brevet benzopurpurine et, par suite de la découverte de nouveaux acides naphtylamine-sulfoniques, la purpurine brillante, le rouge diamine, la deltapurpurine et le rose érica.

D'autre part, la découverte de produits intermédiaires, effectuée par G. Schutz, lors de la copulation de sels de tétrazodiphényle avec le sel R, en solution acétique, formant le corps :

SO^3H

$R — Az^2 —$ (diphényle) $— SO^3$

OH

$R — Az^2$

et le fait, que ces substances sont capables de se combiner avec une autre molécule d'une amine, d'un phénol ou de leurs dérivés, ont fait faire un nouveau pas à la production de colorants substantifs.

C'est à la découverte de Schultz qu'on doit, entre autres, les bruns congo, des bruns corinthe congo et de nombreux autres colorants. Jusqu'alors la gamme des colorants directs ne possédait que des rouges, des roses, des bruns et des jaunes. Il manquait un bleu. La découverte de la benzoazurine et du violet azoïque par Duisberg nous en donna les premiers représentants techniques. C'est ce chimiste qui découvrit que les acides 1.4 et 1.5 α-naphtol-α-sulfonique sont capables de s'unir au tétrazodianisol en donnant des colorants bleus (benzoazurine).

Néanmoins, ces colorants n'allaient que jusqu'au bleu rougeâtre et le noir faisait également défaut à la série. Une nouvelle voie s'ouvrit lorsque L. Cassella et Cie découvrirent que les acides amidonaphtolsulfoniques, combinés à des tétrazos, donnent des produits différents selon qu'on travaille en solution acide ou alcaline. Il en résulta le violet, le noir et le bleu pur diamine. Cette découverte ne se borne pas à ces résultats ; le noir diamine tel quel, étant un bleu noir, on le diazota sur fibre et on le développa en bain de β-naphtol. On obtint ainsi des nuances noires développées qui avaient une solidité bien plus grande que les couleurs substantives primitives. D'autre part, la voie était ouverte pour la rediazotation des colorants formés ; par copulation subséquente dans la cuve du fabricant de matières colorantes, on put obtenir de nouvelles couleurs permettant de varier la palette à l'infini. Le champ des combinaisons possibles devint même, avec les acides dioxynaphtalinesulfoniques nouveaux, incommensurable, et les colorants décrits dans les brevets forment légion. La couleur directe fondamentale, qui manquait encore,

(1) Communication inédite de M. Nœlting qui avait fait ces essais.
(2) Communication inédite de M. Ruet.

fut découverte : c'était le vert diamine B et la lutte de solidité et de prix des matières colorantes directes commença aussitôt.

Benzidine — Az² — C_6H_3(OH)(COOH) ; Az² — $C_{10}H_3$(OH)(AzH²)(SO³H)² — Az² — C_6H_4 — AzO²

D'une part, nous voyons le développement de la chimie des couleurs substantives dû à la recherche de produits de combinaisons ; d'autre part, on cherchait de nouvelles bases diazotables et de nouvelles voies chimiques. Ces voies ont été aussi quelque peu fructueuses. C'est ainsi que l'éthoxybenzine préparée par Cassella et Cie

H²Az — C_6H_4 — C_6H_3(OCH³) — AzH²

eut un véritable succès dans le jaune diamine et le rouge diamine. A l'encontre de cela, la méta-oxybenzidine de Sandmeyer ne donna que des résultats médiocres et démontra pour la première fois le fait qu'un substituant introduit dans une diamine en méta par rapport au groupe amine empêche les colorants résultants d'être des couleurs substantives convenables. A l'encontre de l'éthoxybenzidine de Sandmeyer, l'acide benzidinesulfonedisulfonique donne des colorants qui ne laissent rien à désirer

HO³S, H²Az — C_6H_2 — C_6H_2 — AzH², SO³H, pont SO²

tandis que, d'autre part, les colorants dérivés de l'acide benzidineorthodisulfonique ne donnent que des colorants médiocres en raison de leur trop grande solubilité.

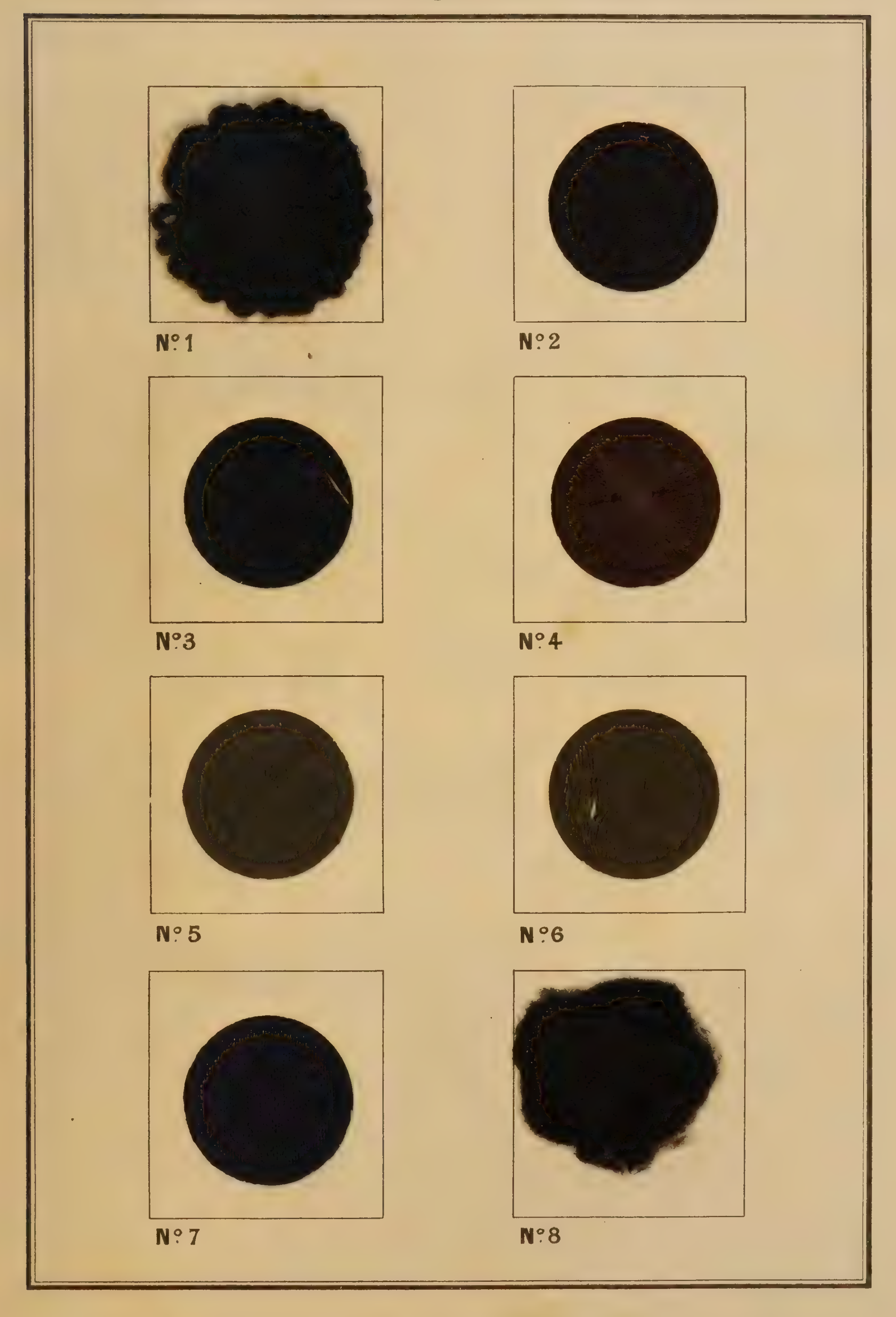
D'autre part, Bender avait découvert que l'acide diamidostilbènedisulfonique

CH ═ CH ; HO³S — C_6H_3(AzH²) ; C_6H_3(AzH²) — SO³H

capable d'engendrer, par diazotation et combinaison, des colorants substantifs, les couleurs de Hesse. Le diamidotoluène se comporte de même, tandis que le diamidodiphénylméthane n'est pas capable d'agir de la même façon. Nœlting et Rosenstichl ont trouvé que les amines azoxy étaient utilisables (rouge Saint-Denis).

Si l'on cherche ensuite dans la série azoïque, on voit que d'autres corps ont donné également un ensemble de colorants qui ont été appréciés. En effet, Walter a préparé en 1883 le jaune soleil, obtenu par action alcaline sur l'acide paradinitrotoluèneorthodisulfonique et formulé comme étant un acide azoxystilbènedisulfonique. Bender, en poursuivant cette réaction, découvrit les couleurs Mikado, Kalle et Cie les jaunes directs qui sont des acides dinitrosostilbènedisulfoniques. D'autre part, l'action des oxydants sur la déhydrothiotoluidine, la primuline, leurs dérivés diazoamidés et diazoïques, donna une série de nouveaux corps, qui comprennent : la chloramine, la chlorophénine, etc., colorants solides au chlore et aux alcalis ; sous ce dernier rapport de solidité, on avait déjà la chrysophénine obtenue par éthérification partielle.

MONITEUR Scientifique du Dr. Quesneville



NOUVEAUX COLORANTS

Par **M. Ch. Gassmann**

Planche VII. — L'échantillon 1 représente une teinture en Nérol 2B (de l'Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation), à 4 % sur laine. Le noir se distingue par son grand rendement et sa solidité au lavage ; il est teint avec

10 % de sulfate de soude
3-6 % d'acide acétique

en dissolvant le colorant au bouillon, entrant la marchandise à 90° C., en montant à l'ébullition et en y restant jusqu'à épuisement complet du bain. Le même bain peut servir à une seconde mise, en le remontant avec

2 % de sulfate de soude
2 % d'acide acétique

L'échantillon n° 2 est une application du noir Colombie FF extra à 3 % sur coton. On teint avec

25 % de sulfate de soude cristallisé
10 % de carbonate de soude

à l'ébullition. Ce noir, dont nous avons entretenu nos lecteurs, dans notre dernière revue, se distingue par son fort rendement, par sa nuance bleuâtre, ainsi que par le fait qu'il fournit des mises sans nécessiter de développement subséquent.

Echantillon 3. — Le drap de confection est teint avec 2 2/3 % de bleu-noir à l'acide N (Kalle, Creil-Biebrich).

10 % de sulfate de soude
4 % d'acide sulfurique

C'est un noir bleu ressemblant beaucoup au bleu-noir naphtol 12 B, un colorant disazoïque primaire de l'acide H

OH AzH²
— Az² — — Az² — — AzO²
SO³H SO³H

Il se distingue par sa solidité à la lumière, à l'eau, aux alcalis et par sa facilité de teindre les plumes ; pour ce dernier genre d'industrie, il est à peu près unique dans son genre.

L'échantillon 4 est une application du brun benzonitrol G (Bayer) à 4 %, développé ensuite à l'aide de paranitraniline C. Les détails du procédé ont été indiqués dans la dernière revue.

L'échantillon n° 5 montre une teinture directe du mélange de

1,5 % de primuline
3 » de bronze diamine G (Manufacture Lyonnaise).

L'échantillon 6 est la teinture précédente développée à l'aide de paranitraniline diazotée ou de nitrazol C.

Le bleu de l'échantillon n° 7 est obtenu avec le bleu diaminogène B (Manufacture lyonnaise), sur grosse toile et développé, selon le procédé de l'échantillon n° 1 de la planche V, à l'aide de β-naphtol. Sous ce rapport, le diaminogène est destiné à faire une grande concurrence à l'indigo qu'il dépasse en solidité à la lumière et au point de vue économique.

L'échantillon n° 8 représente l'application du sulpho-noir (R. Holliday et Fils, Huddersfield) sur coton. Le procédé de teinture a été décrit dans tous ses détails dans la dernière revue.

Le tableau suivant rend compte des réactions de certains colorants nouveaux, sortant de la maison Bayer.

Tableau de réaction sur la fibre des colorants diazotables, bleus, bruns, noirs, des Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°, a Elberfeld

Nom du colorant	Immersion dans l'acide muriatique	Immersion dans l'acide sulfurique concentré	Immersion dans la soude caustique concentrée	Immersion dans l'ammoniaque	Immersion avec l'étain dans l'acide chlorhydrique
Diazurine B	Sans effet, même au bouillon	Solution d'abord d'un vert-bleu, en la diluant elle devient d'abord violette puis incolore.	Sans effet, au bouillon la fibre rougit uu peu.	Fibre reste invariable, le liquide se colore faiblement en rouge, au bouillon en rose.	A froid incolore.
Diazobleu	Sans effet, à froid, au bouillon la nuance devient d'un gris-bleu.	Solution d'abord d'un vert-bleu, en la diluant elle devient d'abord bleu-vert, ensuite incolore.	Sans effet à froid, au bouillon la fibre passe au rouge-violet.	Fibre devient rougeâtre, le liquide incolore.	Le fibre devient d'abord d'un rouge-violet, ensuite elle se décolore lentement.
Diazobleu 3 R	Dito	Solution d'un bleu pur, en la diluant elle devient d'abord d'un bleu nil, puis incolore.	La fibre rouge-violet, la solution incolore.	Fibre rouge-violet, le liquide incolore.	A froid la fibre devient rouge-violet, au bouillon d'abord héliotrope, ensuite lentement elle se décolore.
Diazobleu Rouge 3 R	Sans effet, même au bouillon	Solution d'un bleu pur, en la diluant elle devient d'abord bleu vert, puis rouge-violet.	En chauffant, la fibre devient rouge-violet, la solution incolore.	En chauffant la fibre, devient rouge-violet, le liquide rose.	A froid la fibre devient héliotrope, au bouillon elle se décolore.
Diazobleu Indigo B	L'effet produit est le même que pour le Diazobleu.	Solution peu colorée grise-violeté, en la diluant elle devient d'abord brune, ensuite jaune, puis incolore.	Au bouillon, le fibre devient d'abord d'un violet sale, ensuite couleur framboise	Sans effet, pas même au bouillon.	A froid sans effet, au bouillon décoloré.
Diazobleu foncé 3 B	Sans effet, même au bouillon	Solution faiblement colorée en bleu, en la diluant elle devient d'abord couleur vert pomme, ensuite violette, et finalement incolore.	Au bouillon la fibre devient bleu-vert.	Dito	A froid sans effet, au bouillon la fibre prend la nuance bleu-ciel.
Diazobrun C	Dito	Solution foncée de nuance « pensée », en la diluant elle devient rouge-violet.	Au bouillon la fibre devient brun rouge.	Dito	A froid sans effet, au bouillon la fibre prend la couleur framboise, puis se décolore.
Diazobrun V	Dito	Dito	Sans effet, pas même au bouillon.	Dito Le liquide en se reposant prend une couleur rose.	A froid sans effet, au bouillon la fibre se colore d'abord en nuance lavande, puis elle se décolore lentement.
Diazobrun R extra	Dito	Dito	Dito	Sans effet, même au bouillon	A froid sans effet, au bouillon le filtre prend d'abord un ton violet, puis se décolore lentement.

Diazonoir B	Dito	Solution bleu-violet foncé, en la diluant il ne se produit pas de changement.	Dito	En chauffant, la fibre devient bleu marine, le liquide se colorant faiblement en rouge.	Comme le Diazobrun V
Diazonoir 3 B	Dito	Solution foncée rouge-violet, en la diluant elle devient violet, puis rouge-violet.	A froid sans effet, au bouillon la fibre rouge-violet, le liquide incolore.	A froid la fibre prend la nuance bleu marine, le liquide devient rose.	Dito
Diazonoir BHN	A froid la fibre bleue, le liquide incolore ; au bouillon la fibre reste invariable, le liquidé se colore légèrement en rouge.	Solution foncée de bleu Indigo, en la diluant elle devient d'abord noir-bleu, puis violet-noir, en produisant des flocons.	Fibre couleur fuchsine, liquide incolore.	En chauffant, la fibre se colore en bleu, le liquide en violet.	A froid fibre bleue, au bouillon d'abord bleu-ciel, plus tard se dégrade peu à peu.
Diazonoir C	Sans effet, pas même au bouillon.	Solution noir-violet, pas de changement en la diluant; à la fin des flocons bleu-noir se séparent.	Pas d'effet, pas même au bouillon.	Même réaction que le Diazonoir B.	A froid pas d'effet, au bouillon d'abord pas de changement, ensuite grisaille.
Diazonoir H	Dito	Solution noir-bleu, en la diluant elle devient d'abord noire puis, noir-violet.	Dito	Dito	A froid, se décolore lentement.
Diazonoir R	Dito	Solution d'un rouge-violet sale, en la diluant d'abord noir-bleu, ensuite rouge.	Au bouillon, la fibre devient violette, liquide incolore.	En chauffant, la fibre se colore en bleu, le liquide en violet.	A froid, pas d'effet, au bouillon décoloré.
Diazonoir R extra	Dito	Solution foncée violette, en la diluant elle devient rouge-violet.	Au bouillon, la fibre mordorée, le liquide incolore.	En chauffant, le liquide prend une couleur rubis.	Dito
Diazonoir SS	Dito	Solution bleue, nuance Indigo, en la diluant d'abord violet-noir, ensuite brune.	Pas d'effet, pas même au bouillon.	La fibre se colore en noir-violet, le liquide reste incolore.	Dito
Diazonoir brillant B	Dito	Solution bleu-noir, en la diluant d'abord bleu-vert, ensuite noire, puis rouge-violet, et finalement mordorée.	Dito	Sans effet, pas même au bouillon.	A froid, la fibre brune, en chauffant couleur framboise, puis se décolore.
Diazonoir brillant R	Dito	Solution bleu-noir, en la diluant d'abord noir-violet, produisant ensuite des flocons noir-violet.	Dito	Dito	A froid, pas d'effet, en chauffant la fibre d'abord noir-violet, puis se décolore peu à peu.
Diazonoir bleu-noir	Dito	Solution violette, en la diluant d'abord brune, ensuite jaune.	Au bouillon, la fibre devient noir-violet, le liquide incolore.	Dito	A froid, pas d'effet, au bouillon la fibre d'abord grise, puis décolorée.

ÉCLAIRAGE. — CHAUFFAGE

Sur la composition chimique et l'analyse industrielle du gaz à l'eau

Par **M. Edward H. Earnshaw**

Chimiste de la *United Gas Improvement Company* (Philadelphie).

(*The Journal of the Franklin Institute*, CXLVI, n° 3).

On sait que le gaz à l'eau est le produit — ou plutôt l'un des produits — de l'action de la vapeur d'eau sur le charbon incandescent. Cette réaction, en effet, donne naissance à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en quantités volumétriques à peu près égales. Ce mélange, connu industriellement sous le nom de « gaz bleu », ne possède, bien entendu, aucun pouvoir éclairant ; il faut donc l'enrichir en lui mélangeant des vapeurs d'hydrocarbures et en exposent le mélange à l'action d'une température élevée. De cette manière, les hydrocarbures sont gazéifiés d'une façon permanente, ou « fixés », et ils communiquent au mélange un pouvoir éclairant considérable. C'est ce mélange qui constitue le gaz à l'eau carburé, ou, comme on l'appelle plus communément, le « gaz à l'eau ».

La substance enrichissante employée est toujours du pétrole, soit brut, soit raffiné. Pendant l'opération du « fixage », ce pétrole est dissocié en hydrogène, hydrocarbures gazeux, naphtaline, benzine et homologues. Le mélange renferme également les autres composés empyreumatiques qui se forment, dans ce cas, par le contact du gaz avec les parois chaudes de la cornue. L'odeur du gaz d'éclairage ordinaire est due à ces composés empyreumatiques, et, par conséquent, celle du gaz à l'eau sera très analogue, quoique plus pénétrante.

La composition du gaz de houille et celle du gaz à l'eau sont très analogues, c'est-à-dire que les mêmes gaz constituants entrent dans la composition de chaque mélange, mais que les proportions relatives varient. Voici, à ce sujet, quelques résultats d'analyse que l'on peut considérer comme représentant des compositions moyennes :

	Gaz de houille	Gaz à l'eau
Benzine (vapeur)	0,50 %	0,6 %
Hydrocarbures lourds	4,25 »	12,8 »
Oxyde de carbone	8,04 »	30,7 »
Hydrogène	47,04 »	32,4 »
Méthane	36,02 »	13,9 »
Carbures paraffiniques supérieurs	0,00 »	2,4 »
Acide carbonique	1,60 »	2,7 »
Oxygène	0,39 »	0,7 »
Azote	2,16 »	3,8 »
	100,00 %	100,0 %

La composition des hydrocarbures lourds, ou hydrocarbures « éclairants », varie considérablement suivant les circonstances, aussi bien dans le gaz de houille que dans le gaz à l'eau, bien que, d'une façon générale, ils consistent toujours en un mélange d'éthylène et d'autres termes de la série des oléfines, avec de petites quantités d'autres hydrocarbures dont l'acétylène est probablement le plus important.

Au point de vue du chimiste analyste, la question la plus importante est la présence, dans le gaz à l'eau, de quantités notables de carbures paraffiniques autres que le méthane. Cette circonstance entraîne, en effet, une modification des méthodes analytiques habituellement employées, et qui supposent que le méthane est précisément le seul carbure paraffinique présent dans le mélange gazeux. C'est ce point que je désire étudier plus particulièrement.

Analyse du gaz a l'eau

La méthode d'analyse, basée sur les différents modes d'absorption des divers gaz constituants, suit à peu près la marche indiquée par Hempel, et peut être décrite de la façon suivante :

(1) Les vapeurs de benzine sont d'abord absorbées en agitant le gaz dans une pipette spéciale, dite « pipette à explosion », sur le mercure, avec 1 centimètre cube d'alcool préalablement saturé des constituants moins facilement absorbables. La vapeur d'alcool est absorbée ensuite dans une autre pipette à explosion au moyen de 1 centimètre cube d'eau, et l'on mesure la contraction résultante.

(2) L'acide carbonique est absorbé par l'hydrate de potasse dans une pipette remplie de petits rouleaux de toile métallique.

(3) Les hydrocarbures lourds, ou hydrocarbures éclairants fixes, sont absorbés par une solution aqueuse de brome. Les vapeurs de brome sont absorbées par l'hydrate de potasse, et l'on mesure la contraction.

Le brome peut être remplacé par l'acide sulfurique fumant, mais celui-ci ne présente aucun avantage au point de vue de l'exactitude des résultats, et sa manipulation présente toujours des inconvénients.

(4) L'oxygène est absorbé par le phosphore. Quelques chimistes préconisent l'emploi d'une solution alcaline d'acide pyrogallique et prétendent que l'action du phosphore est sujette à des irrégularités. J'ai

cependant toujours observé que lorsque le phosphore ne réussissait pas, la cause devait en être recherchée dans l'absorption incomplète des hydrocarbures éclairants. Par conséquent, toutes les fois qu'en faisant usage du phosphore on n'observera pas l'apparition des fumées blanches d'acide phosphorique, il faudra faire repasser le gaz une ou plusieurs fois dans la solution de brome. Jusqu'à présent, je n'ai jamais analysé de gaz qui ne contînt pas au moins une trace d'oxygène. Je recommande fortement l'emploi du phosphore, d'abord parce qu'il fournit des résultats au moins aussi bons que l'acide pyrogallique, et ensuite parce que l'apparition des fumées blanches est à elle seule une preuve certaine de la présence d'oxygène et indique en même temps que tous les hydrocarbures lourds ont bien été absorbés auparavant par le brome.

(5) L'oxyde de carbone est ensuite absorbé par une solution ammoniacale ou chlorhydrique de chlorure cuivreux.

L'absorption exige l'emploi d'au moins deux pipettes, la dernière contenant une solution tout à fait neuve de chlorure cuivreux. Il est important de noter que, même en observant cette précaution, l'absorption de l'oxyde de carbone est rarement complète. La proportion de gaz non absorbé s'élève généralement à 0,5 %. Il n'y a là, d'ailleurs, aucune cause d'erreur dans le résultat final de l'analyse, puisque ce résidu d'oxyde de carbone peut être déterminé ultérieurement, comme nous le verrons plus loin.

Le résidu du mélange gazeux peut alors contenir les gaz suivants :

$$(a) \qquad (H^2) + (CO) + (Az^2) + (CH^4) + (C^2H^6) + (C^3H^8) + \ldots \text{ etc.}$$

Mais, pour les usages courants, il suffit d'admettre que le seul carbure paraffinique supérieur est C^2H^6.

Comme il n'existe, pour aucun de ces gaz, de moyen d'absorption satisfaisant, il faut avoir recours à une méthode de combustion.

On mélange donc une portion de (*a*) avec un volume connu d'air, et l'on fait détoner le mélange dans une pipette au-dessus du mercure. On mesure la contraction de volume, on détermine l'acide carbonique formé par l'hydrate de potasse, on absorbe l'excès d'oxygène par le phosphore et l'on note le volume résiduel d'azote.

Les équations sont les suivantes :

$$(1) \qquad \text{Contraction de volume} = \frac{3}{2}(H^2) + \frac{1}{2}(CO) + 2(CH^4) + 2\frac{1}{2}(C^2H^6)$$

$$(2) \qquad CO^2 \text{ formé} = (CO) + (CH^4) + 2(C^2H^6)$$

$$(3) \qquad \text{Azote résiduel} = (Az^2) + (Az^1).$$

Dans cette dernière équation, Az^1 est l'azote introduit avec l'air. Cette quantité d'azote peut être prise égale à 79,2 % de la quantité d'air employée.

L'examen de ces équations montre que l'azote peut tout de suite être déduit de l'équation (3), mais les équations (1) et (2) renferment quatre inconnues, et il faudrait, par conséquent, deux nouvelles équations pour résoudre le problème.

La méthode de combustion fractionnée sur la mousse de palladium permet heureusement d'arriver au but. On sait, en effet, que lorsqu'on mélange d'hydrogène et de méthane avec l'oxygène ou l'air est dirigé, avec des précautions spéciales, sur de la mousse de palladium chauffée, l'hydrogène brûle tandis que le méthane passe inaltéré. Si le mélange renferme de l'oxyde de carbone ou des carbures paraffiniques supérieurs, l'oxyde de carbone brûle seul. Si, alors, les produits de la combustion sont recueillis dans une pipette au-dessus du mercure, il est possible de mesurer ultérieurement la quantité d'acide carbonique produite par la combustion de l'oxyde de carbone.

Je reviens à l'analyse qui nous occupe. On prend une seconde portion de (*a*), on la mélange avec de l'air et l'on brûle le mélange sur de la mousse de palladium. On mesure la contraction résultante et l'on en déduit l'acide carbonique formé.

Les équations sont les suivantes :

$$(4) \qquad \text{Contraction de volume} = \frac{3}{2}(H^2) + \frac{1}{2}CO$$

$$(5) \qquad CO^2 \text{ formé} = CO.$$

De ces deux équations il est facile de déduire l'hydrogène et l'oxyde de carbone contenus dans le mélange primitif.

Pour plus de simplicité, supposons qu'on ait employé la même quantité de mélange gazeux (*a*) pour l'explosion et pour la combustion. Nous pouvons alors retrancher l'équation (4) de l'équation (1) et l'équation (5) de l'équation (2). Si, alors, nous désignons par *a* la différence entre la contraction due à l'explosion et celle due à la combustion, et par *b* la différence entre les quantités d'acide carbonique formé, nous avons :

$$(6) \qquad 2(CH^4) + 2\frac{1}{2}(C^2H^6) = a$$

$$(7) \qquad (CH^4) + 2(C^2H^6) = b$$

d'où

$$(8) \qquad (C^2H^6) = \frac{4b - 2a}{3},$$

$$(9) \qquad (CH^4) = \frac{4a - 5b}{3}.$$

Il existe d'ailleurs un moyen de contrôler l'exactitude de cette détermination. En effet, le volume de gaz prélevé pour l'explosion

$$H^2 + Az^2 + CO + CH^4 + C^2H^6,$$

l'hydrogène (H^2) et l'oxyde de carbone (CO) sont donnés par (4) et (5); quant à Az^2, il est donné par (3). Nous avons donc :

(10) $$\text{Volume prélevé} - (H^2 + Az^2 + CO) = CH^4 + C^2H^6$$

et cette valeur doit être égale à la somme algébrique de (8) et (9), c'est-à-dire que :

(11) $$\text{Volume prélevé} - (H^2 + Az^2 + CO) = \frac{2a - b}{3}.$$

Cette méthode d'analyse est correcte pour les mélanges gazeux ne contenant pas de carbures paraffiniques supérieurs à C^2H^6. Que se passera-t-il pour les mélanges contenant des carbures tels que C^3H^8, C^4H^{10}, etc. ?

Dans ce cas, notre mélange gazeux contiendrait P volumes d'hydrocarbures de formule C^nH^{2n+2} et serait représenté par la formule suivante :

$$\text{Mélange gazeux} = H^2 + Az^2 + CO + P(C^nH^{2n+2}).$$

Comme nous le verrons plus loin, la contraction de volume due à la combustion de P volumes d'hydrocarbures quelconques de formule C^nH^m serait :

$$P\left(1 + \frac{m}{4}\right)$$

et l'acide carbonique formé serait Pn. Mais, dans ce cas, $m = 2n + 2$. Nous avons donc, pour l'explosion :

(12) $$\text{Contraction de volume} = \frac{3}{2}(H^2) + \frac{1}{2}(CO) + P + \frac{Pn + P}{2}.$$

(13) $$CO^2 \text{ formé} = Pn + CO.$$

D'autre part, pour la combustion sur la mousse de palladium, nous aurions :

(14) $$\text{Contraction de volume} = \frac{3}{2}(H^2) + \frac{1}{2}(CO).$$

(15) $$CO^2 \text{ formé} = CO.$$

En retranchant (14) de (12) et (15) de (13), comme je l'ai expliqué précédemment, nous avons :

(16) $$\text{Différence de contraction} = P + \frac{Pn + P}{2} = a.$$

(17) $$\text{Différence entre les volumes de } CO^2 \text{ formé} = Pn = b$$

d'où

(18) $$P = \frac{2a - b}{3}.$$

(19) $$n = \frac{3b}{2a - b}.$$

L'équation (18) est identique à l'équation (11). Il en résulte donc que la méthode est correcte en ce qui concerne le volume total des carbures paraffiniques, même si le mélange renferme des carbures supérieurs à C^2H^6.

Ayant ainsi examiné la théorie de l'analyse par combustion, nous allons prendre un exemple concret d'analyse industrielle.

Le gaz choisi était un gaz à l'eau, enrichi au moyen de naphte ; son pouvoir éclairant était de 23,5 bougies.

Volume prélevé pour l'analyse . . . . 100 centimètres cubes

Composition :

C^6H^6 absorbé par l'alcool.	0,4	p. 100
CO^2 absorbé par la potasse	2,7	»
Carbures éclairants absorbés par le brome	11,7	»
Oxygène absorbé par le phosphore	0,5	»
CO absorbé par le chlorure cuivreux	31,7	»

Le volume résiduel non absorbé mesurait 53 centimètres cubes. On en a mélangé 14,05 cc. avec 87,8 cc. d'air et l'on a fait détoner le mélange au moyen d'une étincelle électrique dans une pipette à explosion au-dessus du mercure. On a observé une contraction de volume de 22,6 cc. Le volume de CO^2 absorbé par la potasse mesurait 5,30 cc. ; celui d'oxygène absorbé par le phosphore 3,8 cc., enfin l'azote restant mesurait 70,1 cc., dont 69,5 cc. provenant de l'air et 0,6 cc. provenant du gaz.

Une seconde portion de 30 centimètres cubes a été alors mélangée avec 70 centimètres cubes d'air, et le mélange a été dirigé sur la mousse de platine pour brûler l'hydrogène et l'oxyde de carbone. La contraction observée était de 30,4 cc., et l'acide carbonique absorbé par la potasse mesurait 0,4 cc.

Pour calculer les propositions respectives de H, CO, CH^4, C^2H^6 et Az d'après la méthode décrite plus haut, nous procédons de la manière suivante :

$$CO = \frac{0,4 \times 53}{30} = 0,70\ ^0/_0$$

$$H = \frac{(30,4 - 0,2) \times 53}{30} \times \frac{2}{3} = 35,57\ ^0/_0.$$

Comme nous avons pris 30 centimètres cubes de gaz pour la combustion et 14,05 cc. seulement pour l'explosion, nous devons calculer la contraction de volume et la quantité de CO^2 qui auraient résulté de la combustion de 14,05 centimètres cubes de gaz sur la mousse de palladium. Nous aurions ainsi :

$$\text{Contraction de volume} = \frac{30,4 \times 14,05}{30} = 14,24.$$

$$CO^2 \text{ formé} = \frac{0,40 \times 14,05}{30} = 0,18.$$

Retranchant ces valeurs des résultats fournis par l'explosion, nous trouvons :

$$22,60 - 14,24 = 8,36 = a$$
$$5,30 - 0,18 = 5,12 = b$$

et, par conséquent, d'après (8) et (9) :

$$C^2H^6 = \frac{20,48 - 16,72}{3} = 1,25$$

$$CH^4 = \frac{33,44 - 25,60}{3} = 2,61.$$

Donc :

$$C^2H^6 \text{ dans le gaz analysé} = \frac{1,25 \times 53}{14,05} = 4,71\ ^0/_0.$$

$$CH^4 \text{ dans le gaz analysé} = \frac{2,61 \times 53}{14,05} = 9,84\ ^0/_0.$$

$$Az \text{ dans le gaz analysé} = \frac{0,60 \times 53}{14,05} = 2,26\ ^0/_0.$$

Appliquant l'équation (11) pour contrôler l'exactitude de l'analyse, nous devrions avoir :

$$14,05 - (9,43 + 0,60 + 0,18) = \frac{(2 \times 8,36) - 5,12}{3}.$$

Le premier membre est égal à 3,84, le second à 3,86. L'erreur, comme on le voit, est d'assez faible importance.

Dans le calcul de cette analyse, nous avons supposé, pour plus de simplicité, que les seuls carbures paraffiniques contenus dans le gaz étaient CH^4 et C^2H^6. Bien entendu, il est possible et même probable que le mélange renferme des termes plus élevés de cette série. Si les chiffres fournis par nos calculs représentent bien la quantité totale de carbures paraffiniques contenus dans le gaz, il est donc possible que ces chiffres ne soient pas exacts au point de vue de la composition réelle.

La composition de la molécule moyenne des carbures paraffiniques peut être obtenue au moyen de l'équation (19). Ainsi :

$$n = \frac{15,36}{16,72 - 5,12} = 1,32.$$

La composition moyenne des carbures C^nH^{2n+2} serait donc représentée par la formule $C^{1,32}H^{4,64}$.

La valeur de cette méthode, comme moyen de fournir une idée exacte de la composition réelle d'un mélange gazeux, est mise en évidence par la comparaison des résultats qu'elle fournit avec ceux que fournissent les méthodes plus généralement employées.

Ces méthodes sont les suivantes :

1° Pas de combustion sur la mousse de palladium. L'hydrogène est déterminé en retranchant de la contraction de volume 2 fois le volume de CO^2 formé par l'explosion. Cette différence est admise comme représentant la contraction due à l'hydrogène.

2° Méthode recommandée par Hempel. Dans cette méthode, l'hydrogène est déterminé par combustion sur la mousse de palladium. La contraction de volume due à la proportion d'hydrogène ainsi trouvée est retranchée de la contraction totale due à l'explosion. Quant au reste, il est considéré comme représentant la contraction due à CH^4, qui est évidemment égale à deux fois le volume de CH^4.

Ces deux méthodes supposent que le mélange gazeux ne renferme pas d'autres carbures paraffiniques que CH^4 et que l'oxyde de carbure a été absorbé complètement par le chlorure cuivreux.

	Calculé par la méthode ci-dessus décrite	Méthode sans combustion sur le palladium	Méthode de Hempel
Benzine (vapeur)	0,40	0,40	0,40
Carbures éclairants fixes	11,70	11,70	11,70
Oxyde de carbone	32,40	31,70	31,70
Hydrogène	35,57	30,34	35,84
Carbures paraffiniques C^2H^6	4,71	—	—
Carbures paraffiniques CH^4	9,84	20,00	16,30
Acide carbonique	2,70	2,70	2,70
Oxygène	0,50	0,50	0,50
Azote (par différence)	2,18	2,66	0,86
	100,00	100,00	100,00

La méthode dans laquelle on ne détermine pas séparément l'hydrogène est la plus simple, tant au point de vue de la manipulation que des appareils employés. C'est donc elle que l'on emploie le plus généralement.

Dans l'analyse du gaz à l'eau par cette méthode, considérons les équations résultant de l'explosion de 15 centimètres cubes d'un mélange gazeux présentant la composition suivante :

Hydrogène	10 centimètrss cubes		
Méthane	3	»	»
Ethane	1,5	»	»
Azote	0,5	»	»
	15,0 centimètres cubes		

Les équations résultantes seraient :

$$\text{Contraction de volume} = \frac{3}{2}(H^2) + 2(CH^4) + 2\frac{1}{2}(C^2H^6) = 24{,}75$$
$$CO^2 \text{ formé} \ldots = (CH^4) + 2(C^2H^6) \ldots = 6{,}00$$
$$\text{Volume de gaz employé} = H^2 + CH^4 + C^2H^6 + Az^2 \ldots = 15{,}0$$
$$\text{Azote} \ldots = Az^2 \ldots = 0{,}5$$

Tout d'abord, il semble que ces équations puissent être facilement résolues, et qu'il soit superflu d'avoir d'autres données pour établir la composition du mélange gazeux. Mais, si l'on essaye de résoudre ces équations, on voit tout de suite que le problème est indéterminé, et que l'équation peut être satisfaite pour toutes les valeurs de C^2H^6 comprises entre 0 et 3.

Ainsi :

Supposons $C^2H^6 = 0$

nous avons $H^2 = 8{,}50$, $CH^4 = 6{,}00$, $C^2H^6 = 0{,}00$, $Az^2 = 0{,}50$; total 15,00

Supposons $C^2H^6 = 3$

nous avons $H^2 = 11{,}50$, $CH^4 = 0{,}00$, $C^2H^6 = 3{,}00$, $Az^2 = 0{,}50$; total 15,00

C'est probablement grâce à cette circonstance que cette méthode a continué d'être employée par les chimistes qui ne se doutaient pas qu'elle fût inapplicable dans le cas où le mélange contient des homologues supérieurs du méthane. Suivant l'expression consacrée, l'analyse « ferme » toujours bien, et la proportion d'azote est exacte.

J'ai indiqué une méthode grâce à laquelle nous pouvons nous faire une idée exacte de la composition d'un mélange gazeux, et qui est très suffisante pour les applications industrielles. Mais l'emploi de gaz comme source de chaleur se développe d'une façon constante, et nous ne sommes pas loin du jour où le pouvoir calorifique d'un gaz constituera un facteur aussi important que son pouvoir éclairant. Les travaux d'un grand nombre de chercheurs, et en particulier ceux du professeur Julius Thomsen, nous ont fourni de précieuses données sur les pouvoirs calorifiques de chacun des gaz combustibles entrant dans la composition du gaz d'éclairage. Le problème n'offrirait donc aucune difficulté spéciale, n'était l'incertitude de nos connaissance sur la nature des hydrocarbures absorbés par le brome et classés ensemble sur la dénomination générale *d'éclairants fixes* (*fixed illuminants*). Nous savons que ces carbures comprennent surtout des termes de la série C^nH^{2n} en même temps que de petites quantités de certains termes de la série C^nH^{2n-2} ; mais la séparation quantitative de ces différents termes n'est pas encore réalisable, du moins dans l'analyse industrielle.

Cependant, si nous réussissions à déterminer la composition moyenne des hydrocarbures, et à assigner un pouvoir calorifique défini, dépendant de cette composition moyenne, le problème serait alors complètement résolu, du moins en ce qui concerne l'application pratique.

La théorie de la combustion d'un hydrocarbure quelconque ou d'un mélange d'hydrocarbures, dont le volume-unité a la composition moyenne C^nH^m, est la suivante :

$$C^nH^m\left(n + \frac{m}{4}\right)O^2 = n(CO^2) + \frac{m}{2}(H^2O).$$

Mais, en pratique, les $\frac{m}{2}$ volumes d'eau disparaissent. Par conséquent, nous avons :

$$\text{Contraction de volume} = 1 + \left(n + \frac{m}{4}\right) - n = 1 + \frac{m}{4},$$
$$CO^2 \text{ formé} = n.$$

Appelons :

a = contraction de volume pour x volumes de C^nH^m
b = CO^2 formé pour x volumes de C^nH^m

Nous avons alors :

(20) $$m = \frac{4(a-x)}{x}.$$

(21) $$n = \frac{b}{x}.$$

Il est maintenant évident que si nous pouvons, par un moyen quelconque, déterminer la contraction de volume et la quantité de CO^2 qui se formerait par la combustion d'un volume connu des hydrocarbures éclairants présents dans le mélange gazeux, nous aurons toutes les données nécessaires pour établir exactement la composition moyenne de ces hydrocarbures éclairants. On peut y arriver assez simplement par la méthode que voici :

D'abord, on absorbe les vapeurs « non fixes » par l'alcool, et l'acide carbonique par la potasse caustique. Le gaz résiduel aura la composition suivante :

$$C^nH^m + CO + H^2 + C^nH^{2n+2} + O^2 + Az^2.$$

On prend une portion de ce gaz résiduel, que l'on mélange avec une quantité convenable d'air, et l'on fait détoner le tout au moyen d'une étincelle électrique par la méthode ordinaire. On note la contraction de volume et la quantité d'acide carbonique formé.

La contraction de volume se décompose de la façon suivante :

(1) Contraction due à C^nH^m
(2) » » CO
(3) » » H^2
(4) » » C^nH^{2n+2}

L'acide carbonique formé se décomposera également de la manière suivante :

(1) CO^2 dû à C^nH^m
(2) » » CO
(3) » » C^nH^{2n+2}

Si maintenant nous procédons à l'analyse, et si nous déterminons le pourcentage de chaque constituant par la méthode précédemment décrite, nous serons à même de calculer la contraction due à CO, H^2 et C^nH^{2n+2} ainsi que l'acide carbonique provenant de CO et de C^nH^{2n+2}. Nous aurons ainsi la contraction de volume et l'acide carbonique correspondant à C^nH^m seul, ce que nous cherchions précisément.

En pratique, il est plus simple de calculer la correction relative aux carbures paraffiniques et à l'hydrogène, directement au moyen des résultats de l'explosion plutôt qu'au moyen des pourcentages de de ces gaz. Je vais essayer d'éclaircir ce point au moyen de chiffres empruntés à une analyse.

Reprenons l'échantillon de gaz à l'eau que j'avais pris précédemment pour exemple. Les résultats de l'analyse seraient exprimés ainsi :

	centim. cubes		p. 100
Volume prélevé pour l'analyse	100,00		
Résidu après absorption des vapeurs de benzine et de CO^2	96,90 (*a*)		
Première explosion :			
Portion de *a* employée	12,00		
Mélangé avec 87,8 cc. d'air et décomposé par explosion.			
Contraction de volume résultante	16,05		
CO^2 absorbé par la potasse	10,55		
Excès d'oxygène absorbé par le phosphore	3,40		
Résidu de (*a*)	84,90		
Carbures éclairants absorbés par le brome	10,25	=	11,70
Oxygène absorbé par le phosphore	0,44	=	0,50
Oxyde de carbone absorbé par le chlorure cuivreux	27,78	=	31,70
Résidu (*b*)	46,45	=	53,00
Seconde explosion :			
Portion de (*b*) employée	14,05		
Mélangé avec 87,8 cc. d'air et décomposé par explosion.			
Contraction de volume résultante	22,60		
Acide carbonique absorbé par la potasse	5,30		
Excès d'oxygène absorbé par le phosphore	3,80		

La quantité de gaz employé dans la première explosion était $\frac{12}{96,9} = 0,1237$ de la quantité primitive. Nous pouvons donc établir par le calcul que ce gaz était composé de la façon suivante :

	p. 100	centimètres cubes
Hydrocarbure éclairants	11,09 × 0,1237	1,45
Oxygène	0,50 × 0,1237	0,06
Oxyde de carbone	31,70 × 0,1237	3,93
Résidu (*b*)	53,00 × 0,1237	0,56
		12,00

La contraction de volume et l'acide carbonique résultant de l'explosion de 14,05 centimètres cubes de résidu (*b*) ayant été déterminés par la seconde explosion, nous pouvons calculer sans difficulté les résultats dus à la combustion de 6,56 centimètres cubes.

Les résultats de la première explosion peuvent alors être résumés ainsi :

	CO^2 cent. cubes	Contraction cent. cubes
1,45 centimètre cube d'hydrocarbures fixes (C^nH^m) donnent . . .	4,15	3,56
3,93 » » d'oxyde de carbone	3,95	1,96
6,56 » » de résidu (*b*)	2,47	10,53
	10,55	31,05

En appliquant les équations (20) et (21), nous avons donc.

$$m = \frac{4(3,56 - 1,45)}{1,45} = 5,82,$$

$$n = \frac{4,15}{1,45} = 2,86$$

et, par conséquent, la composition moyenne des carbures éclairants C^nH^m est représentée par la formule $C^{2,86}H^{5,82}$.

Le professeur Julius Thomsen ([1]) a indiqué la formule générale pour le calcul de la chaleur de combustion d'un hydrocarbure quelconque de formule C^nH^{2m}, exprimée en calories par gramme-molécule de l'hydrocarbure. Cette formule est la suivante :

$$f = n \times 0,135340 + m \times 0,37780 - a \times 0,14200 + 580.$$

Pour la série des oléfines C^nH^{2n} on a :

$$n = m \quad \text{et} \quad a = n - 1.$$

En traduisant la formule en unités anglaises ([2]), nous trouvons que la chaleur de combustion d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures de formule C^nH^{2n} est exprimée par :

$$\text{B. T. U. par pied cube} = n(757) + 70$$

$$\text{B. T. U par livre} = 20\,432 + \frac{1900}{n}.$$

Pour la série paraffinique C^nH^{2n+2} nous avons :

$$m = n + 1 \quad \text{et} \quad a = n - 1.$$

La chaleur de combustion sera donc :

$$\text{B. T. U. par pied cube} = n(757) + 251$$

$$\text{B. T. U. par livre} = 20\,432 + \frac{53\,744}{14n + 2}.$$

Nous avons trouvé que la composition des carbures éclairants pouvait être représentée par la formule $C^{2,86}H^{5,82}$, et cette formule se rapproche tellement de celle des oléfines que, pour tous les besoins pratiques, nous pouvons considérer les hydrocarbures éclairants fixés comme appartenant à cette série.

Par conséquent, si nous calculons le pouvoir calorifique moyen des carbures éclairants d'après la formule relative aux oléfines, nous avons :

$$\text{Carbures } C^{2,86}H^{5,82} = 2\,235 \text{ B. T. U. par pied cube.}$$

Nous avons trouvé, d'autre part, que la composition moyenne des carbures paraffiniques pouvait être représentée par la formule $C^{1,32}H^{4,64}$. Par conséquent, d'après la formule relative aux carbures paraffiniques, le pouvoir calorifique moyen sera :

$$\text{Carbures } C^{1,32}H^{2,64} = 1\,250 \text{ B. T. U. par pied cube.}$$

(1) Julius Thomsen. — *Thermo-Chemical Investigations*, vol. IV, p. 275.

(2) L'unité calorifique anglaise (*British Thermal Unit*, ou, par abréviation, B. T. U.) est la quantité de chaleur capable d'élever de 1° Fahrenheit une livre anglaise (453 grammes d'eau). Dans tout ce qui suit, il suffira de diviser par le facteur 0,252 les valeurs exprimées en unités anglaises pour avoir les résultats en calories (*Note du traducteur*).

Nous avons montré que la détermination de la quantité totale de carbures paraffiniques dans le mélange gazeux n'est pas modifiée si l'on considère CH^4 et C^2H^6 comme étant les seuls termes de cette série présents dans le mélange. Le calcul du pouvoir calorifique n'est pas davantage modifié par cette hypothèse. En voici la preuve :

L'analyse a donné pour la proportion des carbures paraffiniques et pour leur composition les chiffres suivants :

$$14{,}55\ \%\ C^{1,32}H^{2,64} = 4{,}71\ \%\ C^2H^6 + 9{,}84\ \%\ CH^4$$

Le calcul du pouvoir calorifique serait alors :

0,1455 pied cube $C^{1,32}H^{2,64} \times 1250 = 182{,}9$ B. T. U

0,0471 » » $C^2H^6 \times 1764{,}4 = 83{,}9$ }
0,0984 » » $CH^4 \times 1009 = 99{,}2$ } 182,3 B. T. U.

Ainsi, le résultat est le même, quelle que soit la méthode de calcul adoptée.

On trouvera dans la table ci-dessous les pouvoirs calorifiques, déterminés par Julius Thomsen, des principaux constituants du gaz d'éclairage. La température des produits de la combustion est supposée ramenée à 18° C.

Gaz	Formule moléculaire	Calories par molécule-gramme	Unités anglaises par pied cube à 60° F. et 30 pouces de mercure
Hydrogène	H^2	68 360	326,2
Oxyde de carbone	CO	67 960	323,5
Méthane	CH^4	211 930	1 009,0
Ethane	C^2H^6	370 440	1 764,4
Propane	C^3H^8	529 210	2 521,0
Butane	C^4H^{10}	687 190	3 274,0
Ethylène	C^2H^4	333 350	1 588,0
Propylène	C^3H^6	492 740	2 547,2
Butylène	C^4H^8	650 620	3 099,2
Acétylène	C^2H^2	310 050	1 476,6
Benzine	C^6H^6	799 350	3 897,4

Si nous revenons à notre analyse, le calcul du pouvoir calorifique de 1 pied cube de gaz à l'eau donnera :

0,0040 pied cube	$C^6H^6 \times 3\,807{,}4$	=	15,2 B. T. U.
0,0170 »	$C^{2,86}H^{5,72} \times 2\,235$	=	261,5 »
0,3240 »	$CO \times 322{,}5$	=	104,8 »
0,3557 »	$H^2 \times 326{,}2$	=	116,0 »
0,0471 »	$C^2H^6 \times 1\,764{,}4$	=	83,1 »
0,0984 »	$CH^4 \times 1\,009{,}0$	=	99,2 »
0,0538 »	$CO^2 + O^2 + Az^2$	=	0,0 »
1,0000 pied cube			679,8 B. T. U.

J'ai pris à dessein un gaz à l'eau de composition moyenne. Il serait facile de répéter l'analyse et le calcul avec un gaz de composition quelconque.

Sur l'éclairage au gaz à l'eau.

Par **M. H. Strache**.

(*Der Gastechniker*, 1898, vol. XXIX, p. 224).

Le gaz à l'eau, formé d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde carbone, se produit lorsqu'on fait passer la vapeur d'eau sur du carbone chauffé au rouge vif. Quoique ce mode de production fort simple soit connu depuis longtemps déjà, le gaz à l'eau n'a été employé, jusqu'ici, que dans quelques cas isolés, et les causes qui avaient déterminé cette circonstance étaient les suivantes :

1° Le gaz à l'eau ne pouvait être préparé qu'avec du coke ou de l'anthracite, matières premières d'un prix trop élevé.

2° Il y avait formation d'un produit accessoire qui devait être utilisé par le chauffage de chaudières à vapeur, etc., dans le seul but de réduire les frais de production du gaz à l'eau.

3° Le gaz à l'eau, n'ayant aucune odeur caractéristique, pouvait s'échapper librement, sans donner l'éveil.

4° Brûlant avec une flamme bleue d'un pouvoir éclairant nul, il ne pouvait servir pour l'éclairage.

Il est vrai que ce dernier inconvénient a été surmonté, en Amérique surtout, par la carburation, qui consiste à mélanger le gaz de vapeurs riches en carbone, obtenues par gazéification d'huiles minérales. On obtient, de cette manière, un gaz dont la flamme possède un pouvoir éclairant comparable à celui du gaz de houille. Le gaz carburé a donné, en Amérique, des résultats tellement satisfaisants, qu'on y a construit, depuis une dizaine d'années, plus de 400 usines ; mais ce mode de production n'est guère possible dans nos contrées, à cause du prix élevé des huiles minérales.

Après de nombreuses tentatives, j'ai réussi à écarter tous ces inconvénients par les procédés suivants :

1° Construction d'un appareil permettant la production du gaz à l'eau à l'aide de charbon et même de lignite.

2° Utilisation complète du produit secondaire, ce qui donne un rendement plus fort en gaz.

3° Introduction dans le gaz d'une certaine quantité de carbylamine, destinée à lui communiquer une odeur intense.

4° Construction de brûleurs spéciaux permettant même l'emploi de manchons Auer.

5° Epuration plus profonde du gaz, dans le but de lui enlever toutes traces d'impuretés qui pourraient exercer, à la longue, une action défavorable sur les manchons.

Tous ces perfectionnements ont eu pour résultat de rendre le gaz à l'eau beaucoup plus économique et meilleur, au point de vue hygiénique, que tous les autres moyens d'éclairage actuellement connus.

La production d'un mètre cube de gaz à l'eau, par le procédé nouveau nécessite 840 grammes de houille pour les petits appareils, et seulement 500 grammes pour les grands ; un mètre cube de ce gaz donne, avec les brûleurs spéciaux, un pouvoir éclairant de 800 bougies pendant une heure.

Ce qui fait qu'il faut employer 1,075 kil. de charbon par 1000 bougies et par heure. Ainsi donc :

Matière éclairante	Consommation par 1 000 bougies et par heure	Consommation de charbon par 1000 bougies et par heure
Gaz de houille (bec ordinaire)	9,1 mètres cubes	30 kilogrammes (1)
Acétylène	0,7 mètre cube	23 » (2)
Lumière électrique (incandescence)	3,57 kilowatts	11 »
Gaz de houille (bec Auer)	2,1 mètres cubes	7 » (1)
Lumière électrique (arc)	1,0 kilowatt	3 »
Gaz à l'eau.	1,25 mètre cube	1,075 kilogr.

Un générateur produisant jusqu'à 1000 mètres cubes de gaz à l'eau par heure ne nécessite qu'un ouvrier, ce qui rend la main-d'œuvre beaucoup moins chère.

Les générateurs de gaz à l'eau étant prêts à fonctionner déjà après une demi-heure, alors que les fours à cornues nécessitent plusieurs jours de chauffe, on n'a pas besoin d'avoir une grande provision de gaz, d'autant plus que la consommation est très restreinte. Tandis que le bec Auer ordinaire consomme 110 litres pour 60 bougies, le brûleur nouveau ne demande que 85 litres pour 50 bougies et 250 litres pour 200 bougies.

L'épuration et l'odorisation du gaz à l'eau reviennent à 0,4 centime par mètre cube, et les frais de fabrication s'élèvent, pour le même volume, à 3-4 centimes, dans les petites installations, et à moins de 2 centimes dans les grandes, en admettant que 100 kilogrammes de charbon coûtent 2 fr. 40.

Le tableau ci-dessous montre les avantages du gaz à l'eau, au point de vue hygiénique.

On voit que la lumière Auer au gaz à l'eau produit la moindre proportion d'acide carbonique et développe la moindre quantité de chaleur.

La couleur de cette lumière est d'un blanc franc et ne tire pas sur le vert, comme la lumière Auer au gaz de houille. Les manchons, soumis à l'action du gaz à l'eau, durcissent et sont ainsi moins exposés aux accidents que dans le cas du gaz de houille.

Matière éclairante	Désignation	Pouvoir éclairant en bougies Hefuer	Pour une flamme			Pour 1000 bougies (Hefuer)		
			Gaz consommé par heure litres	Quantité de		Gaz consommé par heure mètres cubes	Quantité de	
				acide carbonique par heure litres	chaleur par heure calories		acide carbonique par heure mètres cubes	chaleur par heure calories
Gaz à l'eau . . .	Bec Auer	25	60	22,4	159	2,40	0,936	6000
		50	85	33,1	213	1,70	0,662	4260
		100	**150**	**58,5**	**375**	**1,50**	**0,585**	**3750**
		200	250	97,5	625	1,25	0,488	3125
Gaz de houille . .	Bec papillon . . .	17	140	64,2	407	8,24	4,367	41200
	Bec Argaud . . .	25	200	109,0	1000	8,00	4,240	40000
	Bec Auer	**50**	**110**	**58,3**	**550**	**2,20**	**1,166**	**11000**
Lumière électrique .	Lampe à incandescence.	16	56	—	42	3,12	—	2590
	Lampe à arc . . .	400	330	—	274	0,83	—	689
Acétylène	Acétylène	220	140	280	1660	0,63	1,260	7540

(1) Si l'on déduit la valeur du coke ces chiffres sont réduits de moitié.

(2) Non compris les électrodes de charbon dans la préparation du carbure de calcium.

Tandis que le bec Auer, alimenté par le gaz de houille, donne une flamme de 50 à 80 bougies, au plus, le même bec fournit, avec le gaz à l'eau, une flamme pouvant atteindre la force de 250 bougies.

Il convient aussi de signaler qu'un mélange de gaz à l'eau et d'air ne devient inflammable qu'en présence de 11 % de gaz, alors que 6 % de gaz de houille suffisent pour rendre le mélange explosif.

Le gaz à l'eau se prête également au chauffage et à des usages industriels divers, et il est à espérer, qu'en présence des avantages réels qu'il présente, son emploi se répandra de plus en plus.

Dosage de l'oxygène dans le gaz d'éclairage.

Par **M.** le **Dr H. Lubberger**.

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wassèrrersorgung*, vol. XLI, page 695).

La détermination de l'oxygène contenu dans le gaz d'éclairage n'est pas une opération facile, car il s'agit de doser un corps qui constitue à peine 0,2 à 0,3 % en volume de la totalité ; on mesure, en d'autres termes, avec les appareils gazométriques ordinairement employés, 0,2 à 0,3 cc. de gaz. Mais il est nécessaire de posséder une méthode permettant de doser exactement l'oxygène dans le gaz d'éclairage, attendu qu'il est de plus en plus admis qu'une faible addition d'air au gaz brut en facilite considérablement l'épuration.

Il est évident que les appareils de Bunte ou de Hempel ne permettent pas une détermination volumétrique ; on pourrait, peut-être, se servir de l'appareil de Rüdorf. Avec un récipient d'un litre, chaque pour cent d'oxygène serait représenté par une diminution de volume d'un centimètre cube. Mais la lecture serait faussée, en ce sens que les autres gaz accompagnant le gaz d'éclairage, en même temps que l'oxygène, seraient également absorbés en proportions non négligeables.

Le procédé récemment indiqué par le Dr Pfeiffer (1) pour évaluer la proportion d'oxygène contenu dans le gaz d'éclairage nécessite l'emploi d'une solution empirique de caramel qui certainement ne resterait pas inaltérée pendant des années, ce qui constitue un grave inconvénient.

J'ai essayé de modifier le procédé de E. W. Winkler (2) de manière à la rendre applicable à la burette de Bunte.

Ce procédé repose sur l'oxydation, par l'oxygène dissous dans l'eau, d'une solution alcaline d'hydroxyde manganeux à l'état d'hydroxyde manganique. En ajoutant de l'iodure potassique et de l'acide chlorhydrique, il y a mise en liberté d'une quantité d'iode équivalente à l'oxygène dissous, et il suffit de titrer avec une solution d'hyposulfite pour évaluer la quantité d'oxygène.

Les réactifs nécessaires sont les suivants :

1° Une solution d'iodure potassique : 10 grammes de soude caustique, 35 grammes de sel de Seignette cristallisé et 8,5 gr., d'iodure potassique sont dissous dans 300 centimètres cubes d'eau ;

2° Une solution manganeuse : 14,5 gr., de sulfate manganeux ($MnSO^4 + 5H^2O$) dans 100 centimètres cubes d'eau ;

3° Une solution centi-normale d'hyposulfite sodique : 2,48 gr., d'hyposulfite ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) dissous dans 1 litre d'eau.

Il faut avoir, en outre, de l'eau purgée d'air préparée selon la méthode de Pfeiffer (3).

Pour introduire le gaz à analyser dans la burette, on remplit cette dernière d'eau et on fait entrer le gaz par le robinet supérieur. On ferme alors le robinet inférieur et on tourne le supérieur d'un angle de 180°. Pendant cette opération, le gaz, se trouvant dans la burette sous pression, chasse l'air de la partie médiane du robinet. On enlève ensuite le tuyau qui amène le gaz et on recouvre l'ouverture externe du robinet d'un petit tube en caoutchouc, dont l'extrémité est fermée par une petite baguette en verre. On verse dans l'entonnoir environ 5 centimètres cubes d'eau privée d'air et on en laisse couler dans la burette une quantité telle qu'elle forme, au-dessus du robinet inférieur, une couche d'un centimètre cube environ. On ouvre avec précaution le robinet inférieur et on laisse écouler assez d'eau pour remplir le tube capillaire qui se forme au-dessous et au-dessus du robinet.

Ce mode opératoire s'applique au cas de gaz prélevé à une conduite où il se trouve sous pression, mais lorsqu'il s'agit de pomper le gaz d'une conduite, il convient de remplir d'eau le robinet dès le début, de peur que l'air ne pénètre dans la burette, pendant le traitement ultérieur. La burette ainsi remplie est fixée à son support, on fait entrer, par la partie supérieure, de l'eau purgée d'air jusqu'au troisième trait sous le zéro et on laisse l'excès de gaz s'échapper par le robinet à trois voies, l'entonnoir étant plein. Après avoir lu le niveau, on enlève l'eau jusqu'au robinet et on vide l'entonnoir.

Le traitement ultérieur n'est pas le même, suivant que le gaz a été prélevé en avant ou en arrière des épurateurs, c'est-à-dire selon que le gaz renferme de l'hydrogène sulfuré ou qu'il en est exempt.

I. — *Gaz prélevé après l'épuration, c'est-à-dire exempt d'hydrogène sulfuré.* — On fait entrer, par le robinet supérieur, 1 centimètre cube de solution manganeuse, et ensuite, par le robinet inférieur, 30 centimètres cubes de solution d'iodure potassique. On secoue alors vivement la burette de telle manière que le liquide y contenu soit projeté le long de toute la burette, à chaque secousse. On continue cette opération pendant dix minutes. On fait monter ensuite, par la partie inférieure, 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré (à 25 %) et on retourne. Dans le cas d'un gaz contenant de l'oxygène, il y a mise en liberté d'iode. On remplit l'entonnoir d'eau distillée ordinaire et on transvase quantita-

(1) *Journal f. Gasbeleuchtung Wasserversorgung*, 1897, p. 356.

(2) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1888, vol. XXI, II, p. 2843 et suiv. (Cf. Philips, *Transac. Amer. Philos. Soc.*, 1893).

(3) *Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1897, p. 356.

tivement le contenu de la burette dans un bécherglas. On ajoute un peu d'empois d'amidon à 1 % et on titre à l'hyposulfite sodique centi-normal jusqu'à disparition de la coloration bleue. On soustrait 0,3 centimètre cube du volume d'hyposulfite employé et on calcule la teneur en oxygène, chaque centimètre cube d'hyposulfite équivalant à 0,06 cc., d'oxygène, soit 0,06 % en volume, lorsqu'on a prélevé 100 centimètres cubes de gaz.

On peut aussi faire toute l'opération dans la burette même, mais, dans ce cas, la correction à faire est de 0,06 cc.

II.— *Gaz prélevé avant l'épuration, c'est-à-dire renfermant de l'hydrogène sulfuré.*— Comme l'hydrogène sulfuré gêne l'opération en ce qu'il n'est pas sans action sur les réactifs employés, il doit être éliminé au préalable. Après élimination de l'eau, on laisse entrer dans la burette, par la partie inférieure, 2 centimètres cubes de solution d'iode (5 grammes d'iode et 10 grammes d'iodure potassique dans 100 centimètres cubes d'eau) et on secoue vigoureusement à plusieurs reprises. On enlève de nouveau la solution d'iode et on en élimine les dernières traces par un lavage avec la plus petite quantité possible d'eau purgée d'air que l'on introduit par la partie supérieure. Les dernières eaux de lavage doivent être sans action sur l'empois d'amidon. On continue comme dans le premier cas.

Données analytiques :

Oxygène ajouté	Oxygène trouvé	Oxygène ajouté	Oxygène trouvé
centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes
0,104	0,099	0,313	0,297
0,104	0,111	0,418	0,427
0,209	0,204	0,418	0,409
0,209	0,186	0,627	0,657
0,209	0,210		

Les petites différences proviennent de ce qu'on a admis qu'un centimètre cube d'hyposulfite équivaut à 0,06 cc., d'oxygène, sans qu'on ait tenu compte de la pression et de la température. Mais comme c'est une méthode purement industrielle, on peut négliger cette source d'erreurs.

Méthode simple de titrage de l'ammoniaque dans les eaux d'épuration du gaz.

Par **M. Lubberger.**

(*Journ. f. Gasbeleucht*, 1899, XLII, p. 1-3).

Dans les usines à gaz, l'ammoniaque des eaux d'épuration est généralement estimée au moyen de l'hydromètre ; mais ce procédé est sujet à erreur, la présence de l'ammoniaque affectant la densité du liquide d'une façon irrégulière. Une autre méthode consiste à distiller l'eau d'épuration avec de la chaux et à titrer le liquide de distillation ; mais cette méthode est trop longue.

En 1888, Knublauch a proposé une méthode consistant à ajouter de la chaux à la liqueur diluée de 5 volumes d'eau ; on filtre le liquide et on le titre à l'acide normal. Mais en présence de phénols, une partie de la chaux passe dans la liqueur, et, dans ces conditions, le titrage fournit des résultats irréguliers.

L'ammoniaque dissoute dans les eaux d'épuration du gaz s'y trouve principalement sous forme de sulfure et de carbonate d'ammonium. On peut donc la titrer directement à l'acide normal. L'ammoniaque « fixe », au contraire, exige une distillation en présence de chaux caustique, et comme la proposition de cette ammoniaque fixe est très faible, l'auteur admet qu'elle est constante pour une même usine à gaz fonctionnant toujours dans les mêmes conditions. Cette hypothèse a été confirmée par un grand nombre d'essais analytiques. L'auteur propose donc de déterminer la quantité d'ammoniaque fixe dans 8 échantillons environ, prélevés à des espaces de temps réguliers s'étendant sur plusieurs semaines. La moyenne obtenue représente la proportion d'ammoniaque fixe à ajouter aux résultats des titrages journaliers.

Pour le titrage de l'ammoniaque libre, on opère comme il suit :

Trois fragments de chaux pure, de la grosseur d'une noix, sont introduits dans une fiole de 400 centimètres cubes, que l'on remplit à moitié du liquide à titrer — par exemple la vinasse qui s'écoule de la colonne à distiller. On agite le mélange, qui se colore en rouge brun. Lorsque toute la chaux est éteinte, le mélange est refroidi et on en filtre 50 centimètres cubes dans une fiole graduée. Le liquide filtré est versé dans un verre de Bohême et titré à l'acide chlorhydrique demi-normal jusqu'à ce que la teinte passe du brun au jaune pâle. De l'acide total employé on retranche la quantité nécessaire pour saturer la chaux dans 50 centimètres cubes ; le reste correspond à l'ammoniaque contenu dans le liquide soumis à l'essai. Lorsqu'on opère sur 50 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'acide demi-normal correspond à 17 grammes d'ammoniaque dans 100 000 parties de liquide.

La solubilité de la chaux dans les liquides en question est évidemment variable suivant les usines. Il est donc indispensable de la déterminer par un certain nombre d'essais et de prendre la moyenne des résultats.

Sur les dépôts de naphtaline dans les conduites de gaz

Par **M. P. Eitner**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1899, XLII, p. 148)

La vapeur de naphtaline existe dans le gaz de houille dans les mêmes conditions que la vapeur d'eau existe dans l'atmosphère, et, lorsque le gaz est soumis à une température suffisamment basse, il laisse déposer de la naphtaline solide.

Pour éviter l'obstruction des conduites par ces dépôts volumineux de naphtaline, il faut que le gaz contienne une quantité suffisante d'une vapeur d'hydrocarbure susceptible de se condenser à l'état liquide en même temps que la naphtaline se dépose, et qui soit précisément un dissolvant de la naphtaline. Le liquide carburant que l'on emploie doit avoir une action dissolvante sur la naphtaline, ne pas altérer le pouvoir éclairant du gaz, et enfin doit être d'un prix abordable..

On a fait des expériences comparatives avec les liquides suivants : alcool, éther de pétrole (bouillant à 80°-90° C.), la benzine (bouillant à 80°-84° C.), le toluène (bouillant à 110°-112° C.) et le xylène (bouillant à 135°-140° C.). On a déterminé la solubilité de la naphtaline dans chacun de ces liquides ainsi que la tension de vapeur de chacun d'eux aux différentes températures.

Des résultats obtenus on a déduit :

1° La quantité de liquide qui satuerait de sa vapeur un volume connu de gaz à différentes températures ;

2° La quantité de liquide qui se condenserait dans le gaz saturé, pour une chute de température donnée ;

3° La quantité de naphtaline que dissoudrait cette quantité de liquide condensé ;

4° Le volume de gaz saturé qui, pour une chute de température donnée, déposerait une quantité de liquide suffisante pour dissoudre un poids donné de naphtaline ;

5° Enfin la quantité de liquide qui, par saturation du gaz à 20° C., déposerait, pour une chute de température donnée, une quantité suffisante de liquide pour la dissolution d'une quantité donnée de naphtaline.

Les frais relatifs à chaque procédé peuvent être déduits des résultats du § 5 et des prix courants des différents liquides étudiés.

Pour un gaz saturé de vapeur du liquide choisi à 20° C., la dissolution de 100 grammes de naphtaline exigerait les quantités de liquide indiquées dans le tableau ci-dessous :

Liquide carburant	Prix de 100 kilos du liquide carburant	Chute de température			
		de 20° à 10° C		de 20° à 0° C	
		Poids de liquide nécessaire	Prix	Poids de liquide nécessaire	Prix
	francs	kilos	francs	kilos	francs
Alcool	38,40	3,758	1,44	1,459	1,37
Ether de pétrole	42,00	3,044	1,28	2,919	1,22
Benzine	24,00	0,705	0,17	0,479	0,12
Toluène	33,60	0,732	0,24	0,663	0,22
Xylène	12,00	0,869	0,11	0,804	0,10

Aux prix courants supposés, le xylène (naphte) est l'agent le meilleur marché. Il a également l'avantage pratique de ne pas affecter d'une façon appréciable le pouvoir éclairant du gaz, tandis que l'éther de pétrole, la benzine et le toluène allongent la flamme et la rendent fumeuse.

La quantité de naphte que l'on doit ajouter en pratique au gaz d'éclairage pour empêcher les dépôts de naphtaline ne peut être déterminée pour tous les cas ; elle dépend des conditions locales. En général, 20 grammes de naphte par mètre cube de gaz représentent une proportion très suffisante. L'huile de naphte doit être ajoutée chaude, au moyen d'un appareil de carburation ordinaire, comme ceux qu'on emploie pour enrichir le gaz d'éclairage au moyen de la benzine.

On peut également employer l'huile de naphte pour dissoudre les dépôts antérieurement formés. Il suffit d'introduire le dissolvant dans la conduite, en un point situé un peu au-dessus du dépôt.

Depuis la rédaction de cet artiste, on a fait observer à l'auteur que les prix relatifs de la benzine et du xylène avaient changé en Allemagne. La benzine coûte actuellement 25 fr. 20 et le xylène 48 francs les 100 kilos. Au bas prix où est la benzine, on peut se demander s'il ne serait pas avantageux de l'employer, à la place du pétrole, pour carburer le gaz à l'eau. Mais, en ce qui concerne la dissolution des dépôts de naphtaline, la quantité de xylène exigée est si faible que, même au cours actuel ; son emploi reste encore tout indiqué.

Sur l'analyse de l'acétylène.

Par MM. **Walther Hempel** et **Léopold Kahl**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, n° 3, p. 53).

Parmi les impuretés qui accompagnent l'acétylène, il faut considérer, en tout premier lieu, à côté de l'oxygène et de l'azote de l'air, l'hydrogène phosphoré. Comme le carbure calcique laisse, à la décomposition, un résidu formé principalement d'hydrate calcique, de carbure et de siliciure ferrique et de carborundum, c'est-à-dire un résidu à réaction fortement alcaline, il est certain que l'acétylène ne renferme pas de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Il est vrai que quelques auteurs y ont constaté la présence d'une petite quantité de soufre, mais il est probable qu'il s'y trouve à l'état de combinaisons organiques sulfurées. Un échantillon de carbure calcique provenant de New-York et que nous avons analysé renfermait 6 à 8 % de carborundum et de siliciure ferrique et 0,2 à 0,24 % de silice.

Comme la présence de quantités d'hydrogène phosphoré quelque peu notables peut rendre l'acétylène spontanément inflammable, il est nécessaire d'éliminer ce corps entièrement. On pourrait y parvenir, soit en préparant un carbure exempt de phosphore, soit en purifiant l'acétylène à l'aide de réactifs appropriés. Dans tous les cas, il est nécessaire de posséder des méthodes d'analyse gazométrique permettant d'évaluer rapidement et exactement la quantité d'hydrogène phosphoré que contient l'acétylène.

Lunge [1] a récemment proposé de décomposer, par l'eau, des quantités connues de carbure et de recevoir l'acétylène produit dans une solution d'hypochlorite sodique. L'hydrogène phosphoré est ainsi oxydé à l'état d'acide phosphorique qu'il est facile d'évaluer par les méthodes pondérales ordinaires. Il est certain que ce procédé donne des résultats très exacts, mais malheureusement il exige trop de temps. Nous estimons, en effet, qu'il est désirable d'avoir une méthode permettant la séparation volumétrique de l'acétylène d'avec l'hydrogène phosphoré, de sorte que l'analyse puisse être terminée en quelques minutes.

Tel était le problème que nous nous sommes proposé de résoudre et, à ce sujet, nous avons essayé un grand nombre de solutions qui auraient pu nous conduire au but poursuivi. Nous avons préparé une assez grande quantité d'hydrogène phosphoré en chauffant une lessive alcoolique de potasse avec du phosphore blanc, et recevant le gaz produit dans un gazomètre en verre. Comme cet hydrogène phosphoré renfermait une assez grande proportion d'hydrogène et un peu d'air, les chiffres réunis plus bas ne sont pas d'une exactitude scientifique. L'acétylène a été fraîchement préparé pour chaque série d'expériences.

Pour mettre les gaz en contact avec les réactifs, nous avons opéré de la manière suivante : Dans une pipette remplie de mercure nous avons introduit 1 centimètre cube de réactif et ensuite 100 centimètres cubes de gaz ; après avoir agité énergiquement pendant trois minutes, nous avons mesuré, dans une burette à gaz, la fraction non absorbée.

Les chiffres réunis dans le tableau suivant indiquent la quantité de gaz absorbé par 1 centimètre cube de réactif.

Réactif employé	Hydrogène phosphoré absorbé (cent. cubes)	Acétylène absorbé (cent. cubes)
I. 1 centimètre cube de chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, préparée d'après Cl. Winkler.	39,8	9,4
II. 1 centimètre cube de chlorure cuivrique en solution chlorhydrique, obtenue en dissolvant 10 grammes de chlorure cuivrique cristallisé, $CuCl^2, 2H^2O$, dans 100 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré	8,6	5,2
III. 1 centimètre cube de sulfate cuivrique en solution sulfurique, préparée en dissolvant 15,6 gr. de sulfate cuivrique cristallisé, $CuSO^4, 5H^2O$, dans 100 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 % en volume	8,8	0,2
IV. 1 centimètre cube d'hypochlorite sodique, préparé en dissolvant 10 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau, ajoutant un excès de chlorure de chaux et filtrant . . .	3	0,6
V. 1 centimètre cube d'hypobromite sodique, préparé en dissolvant 100 gr. de soude caustique dans 1250 centimètres cubes d'eau et ajoutant 25 grammes de brome	Explosion	Explosion
VI. Solution précédente diluée avec 4 volumes d'eau		1,3
VII. Hypochlorite sodique, préparé en faisant passer du chlore gazeux dans une lessive de soude. Ce réactif a été amené, par addition de soude caustique et d'eau, au même titre alcalimétrique et à la même teneur en chlore actif que la solution V		0,7
VIII. Permanganate potassique à 5 %	3,2	2,6
» » 1,25 %	1	1,2
IX. Nitrate argentique, 3 %		1,6
X. Sulfate cuivrique en solution nitrique, obtenue en dissolvant 78 grammes de vitriol bleu, $CuSO^4, 5H^2O$, dans 250 centimètres cubes d'eau et 250 centimètres cubes d'acide nitrique concentré.	1,2	c,8

(1) *Zeitschr. f. ang. Chem.*, 1897, p. 651. — Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1898, p. 60.

Comme on le voit, c'est le sulfate cuivrique en solution sulfurique qui se prête le mieux à la séparation de l'hydrogène phosphoré d'avec l'acétylène.

De nombreux essais faits en vue d'opérer l'absorption dans les pipettes à gaz nous ont montré que la lumière exerçait une grande influence sur les résultats obtenus. Nous avons tenté de préparer, dans une pipette à gaz double remplie d'acétylène, une solution de sulfate cuivrique saturée d'acétylène. Mais abandonnée à elle-même, la solution cuivrique absorbait constamment, même à la lumière diffuse, de nouvelles quantités d'acétylène ; le même phénomène se produisait avec l'hypochlorite sodique.

Poursuivant nos recherches, nous sommes arrivés à constater que l'acétylène se comporte différemment, selon qu'il est mis en contact avec du sulfate cuivrique seul ou avec du sulfate cuivrique et du mercure métallique, en présence d'hydrogène phosphoré. Nous avons trouvé qu'en présence de mercure et de sulfate cuivrique en excès, la diminution de volume due à l'absorption de l'hydrogène phosphoré contenu dans l'acétylène est exactement 4 fois plus grande que le volume de l'hydrogène phosphoré en présence.

Il s'agissait de voir alors si l'acétylène exempt d'hydrogène phosphoré se comporte de la même manière ; et, dans les deux cas, le résultat a été le même : 2 centimètres cubes de sulfate cuivrique en solution acide absorbaient 0,4 cc. de gaz.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec un mélange d'acétylène et d'hydrogène phosphoré à 52,4 %. Le mélange gazeux a été fortement agité avec 3 centimètres cubes d'une solution sulfurique de sulfate cuivrique saturée d'acétylène. Les petits écarts sont dus, en partie, à la difficulté que l'on éprouve à saturer le réactif toujours avec la même quantité d'acétylène.

Acétylène employé	Hydrogène phosphoré à 52,4 % employé	Diminution de volume trouvée	Hydrogène phosphoré réel	Hydrogène phosphoré trouvé par absorption, admettant que la quantité d'hydrogène phosphoré = le quart de la diminution de volume
92,8	5,6	11,2	2,9	2,8
90,2	7,4	13,4	3,9	3,4
94,6	2,4	4,6	1,2	1,15
92,2	5,2	10,6	2,7	2,65
94,0	3,2	8,3	1,67	2,0
82,0	5,4	11,0	2,82	2,75

En résumé donc, pour déterminer la quantité d'hydrogène phosphoré que renferme l'acétylène, on mesure le gaz dans une burette à gaz remplie de mercure et de là on le transvase dans une pipette à gaz remplie de mercure et contenant 3 centimètres cubes de réactif cuivrique saturé d'acétylène. Après avoir bien agité pendant trois minutes, on mesure le volume de gaz non absorbé : le quart de ce volume représente l'hydrogène phosphoré.

Inconvénients de l'acétylène.

Par **M. le prof. J. Vértess.**

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 174).

Pendant que le gaz de houille a eu à lutter tout un siècle avant de devenir la matière éclairante par excellence, l'acétylène, son rival, est devenu, au bout de peu de temps, d'un emploi courant. Certes, l'acétylène n'est pas un corps nouveau, mais ce n'est que depuis la préparation économique du carbure de calcium qu'il est employé pour l'éclairage.

En théorie, la préparation de l'acétylène est fort simple, mais tel n'est plus le cas en pratique.

Le carbure de calcium est, comme on sait, un corps noir, cristallin, très dur, indécomposable par la chaleur, mais décomposable par l'eau en acétylène et hydrate de chaux. Il a une densité de 2,2 et il ne se dissout ni dans le pétrole, ni dans le benzène.

Les acides concentrés sont sans action sur lui.

L'acétylène constitue un gaz incolore, d'une odeur d'ail pénétrante. Sa densité = 0,9 ; 1 litre d'acétylène pèse 1,16 gr. Il est très soluble dans l'eau et se liquéfie à 0° et sous une pression de 48 atmosphères.

Dans cet état, il est très explosif. Il brûle avec une flamme blanche, sans cône sombre ; la température de cette flamme est plus basse que celle du gaz de houille.

Malheureusement l'éclairage à l'acétylène présente encore de très nombreux inconvénients, sur lesquels je veux appeler l'attention des spécialistes, maintenant que j'ai eu l'occasion d'examiner et d'étudier l'installation qui alimente la ville de Veszprim, en Hongrie.

Examinons d'abord le carbure, source de tous les inconvénients.

Ce produit n'est jamais pur et il renferme toujours 20 % d'impuretés. Théoriquement 64 parties en poids de carbure devraient fournir 26 parties en poids d'acétylène, c'est-à-dire que 1000 grammes de carbure devraient produire 406,25 gr. d'acétylène, et comme 1 litre de ce gaz pèse 1,16 gr., on devrait

en avoir 350 litres. Mais les usines du continent ne garantissent qu'un rendement de 300 litres, et la pratique montre qu'on peut produire à peine 280 à 290 litres.

Il est vrai que la détermination du rendement n'est pas exempte de causes d'erreurs, en ce que le carbure attire, pendant la pesée, une certaine quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, d'où une perte d'acétylène. Mais les petites erreurs qui en résultent, calculées sur 1000 grammes de substance, se multiplient d'autant. Nous sommes forcés de travailler avec de petites quantités, attendu que 100 grammes développent déjà 30 litres de gaz, et où prendre des gazomètres gradués pour emmagasiner cette énorme quantité ? De plus, les carbures sont si peu homogènes, qu'il faut examiner plusieurs morceaux avant de pouvoir obtenir une valeur moyenne. Si, d'un autre côté, nous ne prenons que 10 grammes, l'erreur qui résulte du dégagement de l'acétylène à l'air libre se multiplie 100 fois, les résultats devant être rapportés à 1000 grammes.

J'ai étudié la manière dont se comporte le carbure vis-à-vis des acides et j'ai constaté que l'acide sulfurique concentré n'a aucune action sur ce corps. Mais pour peu que l'acide renferme de l'eau, il y a formation de bulles gazeuses jusqu'à ce que toute l'eau de l'acide soit consommée. Je répète donc que le carbure traité par l'acide sulfurique *concentré* reste inaltéré et cette propriété permet d'évaluer la faculté de production de l'acétylène.

J'ai fait à ce sujet plusieurs essais, et les résultats que j'ai obtenus ont été assez exacts et concordants.

Je mentionnerai encore que le carbure renferme du soufre, du phosphore, de l'azote, ce qui fait que l'acétylène sera souillé par de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré et de l'ammoniaque. L'acétylène devra donc être épuré, au même titre que le gaz de houille, de peur que son usage, dans des locaux fermés ne produise de sérieux accidents.

Mais le plus grave inconvénient réside dans le fait que l'acétylène brûle avec une flamme fumeuse. Certes, la flamme ne fume pas au début, mais après 200 à 300 heures, elle commence à répandre des fumées. C'est que les brûleurs atteignent une température supérieure à la température de décomposition de l'acétylène, et ce gaz se dédouble en charbon et hydrogène.

J'ai constaté également un phénomène très curieux dans les tuyaux de conduite : il y avait là une couche de charbon en poudre, une sorte de suie. J'y ai trouvé aussi un liquide condensation tout à fait particulier, constitué par des carbures d'hydrogène. Ces corps se forment déjà dans les générateurs, d'où la nécessité de munir la conduite de siphons. On voit donc qu'il est erroné de croire que l'acétylène n'a pas besoin d'être épuré.

Je signalerai un autre inconvénient résultant des impuretés contenues dans l'acétylène. Il n'est pas rare de voir, dans les locaux fermés, une sorte de brouillard envahir la pièce, après un temps plus ou moins long. Quelle est la cause de ce phénomène ? L'acétylène se décompose dans le brûleur, le charbon se dépose, l'hydrogène brûle en donnant naissance à de la vapeur d'eau, et c'est celle-ci qui, de même que l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré, produit le brouillard, déterminant des maux de tête et des nausées.

Sur l'épuration de l'acétylène au moyen de solutions salines acides.

Par M. **Albert R. Frank**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 1050).

Dans un travail publié récemment (1) le Docteur Wolff passe en revue les procédés d'épuration de l'acétylène qui donnent les meilleurs résultats. En premier lieu, c'est le procédé de Lungo et Cederkreutz, amélioré par cet auteur, procédé qui repose essentiellement sur une oxydation, par le chlorure de chaux, des impuretés qui accompagnent l'acétylène. Il décrit aussi le procédé que j'ai imaginé et qui consiste dans l'emploi de solutions salines acides, destinées à absorber les impuretés : c'est ainsi que l'ammoniaque est neutralisée par l'acide, tandis que l'hydrogène sulfuré est précipité à l'état de sulfure métallique et que l'hydrogène phosphoré est absorbé.

Wolff donne la préférence à son procédé, parce que, d'après lui, l'emploi de solutions salines acides présente des inconvénients. Mais il n'est pas du tout nécessaire d'employer les solutions salines à l'état liquide ; il est, au contraire, bien préférable d'imprégner des corps poreux, et notamment le kieselguhr, de ces solutions ; de cette manière, le volume occupé par la matière épurante est très restreint et le procédé est surtout applicable aux petits appareils. L'auteur précité estime que, avec l'emploi de mon procédé, le choix des appareils présente certaines difficultés et il est d'avis que les appareils en métal doivent être éliminés *a priori*. C'est une erreur. Dans beaucoup de branches de l'industrie chimique, les appareils en fer émaillé sont depuis longtemps employés et cela d'une manière fort satisfaisante : ils résistent à l'action des acides très concentrés, même à chaud. D'ailleurs, on peut également se servir d'appareils en grès glasuré logés dans des récipients métalliques. Il est, de même, erroné d'admettre que les solutions salines acides puissent déterminer des explosions. Ceci s'applique en tout premier lieu aux solutions de cuivre, en d'autre termes, à la formation d'acétylure de cuivre. Mais, mes solutions sont préparées de telle manière que le cuivre est précipité à l'état de sulfure bien avant que tout l'acide soit neutralisé par l'ammoniaque, même si cette dernière se trouve, dans le gaz, en très fortes proportions.

La matière épurante consiste en une solution très acide de chlorure cuivreux ou bien en une solution acide de chlorure ferrique de concentration donnée, et ces liqueurs n'attaquent ni ne décomposent

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, n° 40 et 41.

en aucune façon le gaz acétylène, comme le prétend Wolff. Un kilogramme de solution ferrique est à même d'épurer 7 à 10 mètres cubes d'acétylène, et la même quantité de solution cuivreuse permet d'épurer 18 à 25 mètres cubes de ce gaz, sans que la matière épurante soit épuisée. De plus, dans le cas de solution cuivreuse, en peut aisément régénérer la matière épurante épuisée.

Il suffit de faire bouillir la solution cuivreuse, après l'avoir débarrassée du précipité de sulfure cuivreux : de cette manière, on élimine l'hydrogène phosphoré qui ne s'y trouve point à l'état de phosphure, mais simplement à l'état de combinaison peu stable, facilement décomposable par la chaleur. La liqueur est de nouveau prête à servir, après qu'on y a dissous une certaine quantité de cuivre et qu'on l'a ramenée, à l'aide d'acide chlorhydrique, à son volume primitif.

Lorsqu'on dispose, comme c'est ordinairement le cas jusqu'ici, d'un appareil à acétylène alimentant 20 à 30 lampes, brûlant cinq à six heures par jour et consommant, chacune, 20 litres de gaz par heure, il suffit d'avoir un appareil épurateur pouvant renfermer 12 à 15 kilogrammes de matière épurante. Cette quantité peut servir trois à quatre mois, et lorsqu'elle commence à s'épuiser, on constate une diminution du pouvoir éclairant et la formation de vapeurs d'acide phosphorique et d'anhyride sulfurique. Même lorsque la matière ne parvient plus à absorber l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène sulfuré, il y a encore une quantité d'acide plus que suffisante pour retenir toute l'ammoniaque, et la formation d'acétylures métalliques facilement décomposables est impossible.

Sur la présence de l'ammoniaque dans l'acétylène brut.

Par M. le Dr Heinrich Bamberger.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 720).

Au point de vue de leur origine, les corps étrangers nuisibles qui accompagnent l'acétylène peuvent être rangés en deux classes : les corps qui proviennent des matières premières employées à la préparation du carbure (hydrogène phosphoré, hydrogène sulfuré), et, en second lieu, les corps qui se forment pendant l'opération de la fusion électrique (ammoniaque et combinaisons du cyanogène). La présence des premiers peut être évitée, dans une certaine mesure, par l'emploi de matières premières aussi pures que possible, mais, en ce qui concerne l'ammoniaque, il faut, en outre, apporter les plus grands soins à l'opération de la fusion même.

L'action nuisible de l'ammoniaque, contenue dans l'acétylène, est plus forte que celle exercée par l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène sulfuré, car ce corps se transforme, dans la combustion de l'acétylène, en combinaisons nitrooxygénées. On doit donc veiller à l'élimination de ce produit, ce qui heureusement n'est guère difficile.

Lors de la décomposition du carbure de calcium par l'eau, l'ammoniaque prend naissance aux dépens de deux combinaisons différentes : les nitrures et les combinaisons cyanogénées. La formation des nitrures est due à la présence d'aluminium ou de magnésium dans la chaux.

Le nitrure de magnésium Mg^3Az^2 se forme, à côté de l'oxyde, dans la combustion du magnésium ; l'eau le décompose, déjà à froid, en oxyde et en ammoniaque. Il est vrai que, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à trouver du magnésium dans le carbure, mais la magnésie contenue dans la chaux est réduite, par le courant électrique, à l'état métallique et donne ainsi naissance à du nitrure.

Il faut noter qu'une certaine quantité d'air circule toujours dans les fours électriques et que les charbons, les cokes et les braises renferment toujours une certaine quantité d'azote ; ce qui explique la production du nitrure.

D'un autre côté, l'aluminium se retrouve en plus ou moins grande quantité dans presque toutes les variétés de chaux ainsi que dans les cokes, sous forme d'alumine plus ou moins impure. En présence du charbon, l'alumine est réduite à l'état métallique, et le métal se combine, dans la combustion à l'air, à l'azote. Comme la combinaison correspondante du magnésium, le nitrure d'aluminium provoque également, dans les mêmes conditions, la formation d'ammoniaque. La seconde source de ce corps est fournie par les combinaisons du cyanogène.

Les carbures ont la propriété d'absorber, à haute température, de l'azote et de former des combinaisons cyanogénées. La formation de l'ammoniaque, aux dépens de ces combinaisons, est due à une saponification qui a lieu sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée.

Un grand nombre d'analyses ont montré que l'acétylène renferme 0,05 à 0,15 $^0/_0$ (en volume) d'ammoniaque.

Activité relative de la limonite et de la boue Weldon dans l'épuration du gaz d'éclairage, (*Journ. Gas Lighting*, 1898, LXXI, p. 877).

Cent parties de limonite contenant 50,34 $^0/_0$ d'oxyde ferrique anhydre seraient complètement saturées par 32,09 parties d'hydrogène sulfuré ; 100 parties de boue Weldon contenant 34,0 $^0/_0$ de bioxyde de manganèse seraient complètement saturées par 26,6 parties d'hydrogène sulfuré. Dans le cas de la limonite, 290 pieds cubes de gaz (1 pied cube = 27 litres) et dans le cas de la boue Weldon, 240 pieds cubes de gaz seraient purifiés par livre (453 gr.) de produit épurant Si ces résultats ne sont pas atteints en pratique, le produit doit être suspecté d'inertie, due à son état physique, et il peut être intéressant de chercher à modifier celui-ci.

L'avidité de chacun de ces épurants pour l'hydrogène sulfuré est mesuré par les effets thermiques qui accompagnent l'absorption de ce gaz. Il se dégage 34 386 calories dans le cas de la limonite et 22 467 dans le cas de la boue Weldon. Les épurants saturés atteignent respectivement les températures

de 155 et 132° F., pourvu qu'il n'y ait pas eu évaporation d'eau. D'ailleurs, la chaleur dégagée serait sensiblement la même dans les deux cas, si les deux ingrédients contenaient la même proportion de produit actif.

La boue Weldon contient plus d'eau que la limonite, elle devrait donc donner, à la saturation, une moindre élévation de température que la limonite.

Dans la revivification des matériaux saturés, la limonite dégage 25 664 calories et la boue Weldon 27 321 calories. Les températures atteintes seraient respectivement 60,3 et 64° F., s'il n'y avait pas évaporation d'eau. Pour une proportion donnée de substance active, la chaleur dégagée pendant la revivification est, avec la boue Weldon, double de celle que dégagerait la limonite.

Le fait que la limonite contient généralement plus d'oxyde de fer que la boue Weldon ne contient de peroxyde de manganèse, rend obscur le fait que l'énergie de revivification est plus grande pour la seconde que pour la première.

Les chiffres cités plus haut sont purement théoriques. Toutefois, la saturation de la boue Weldon est conforme à la théorie, même dans la pratique courante, alors que celle de la limonite l'est rarement, une partie de son oxyde de fer se trouvant sous forme de particules que l'hydrogène sulfuré ne peut atteindre aisément. On peut préparer des hydrates de fer artificiels donnant de bons résultats, et cette industrie pourrait être rémunératrice dans certains cas particuliers où l'usine à gaz ne peut s'approvisionner de boue Weldon.

Purification de l'acétylène, par P. Wolff (*Journal für Gasbeleuchtung*, XLI [42], 683).

La composition moyenne de l'acétylène obtenu au moyen des carbures de fabrication suisse et américaine est la suivante :

	Américain	Suisse
	p. 100	p. 100
Acétylène	99,87	99,87
Hydrogène phosphoré	0,04	0,02
Hydrogène sulfuré	0,02	—
Ammoniaque	0,06	0,04

Les carbures de fabrication récente donnent un gaz qui contient moins d'hydrogène sulfuré et pas trace d'hydrogène silicié. La quantité d'hydrogène sulfuré est toujours moindre lorsque le générateur contient un grand excès d'eau. Un choix judicieux des matières premières permet de réduire les proportions d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré à quelques centièmes pour cent ; mais même des quantités aussi faibles présentent encore de sérieux inconvénients.

Le procédé de purification de l'acétylène proposé par Frank donne de bons résultat. Il consiste dans l'emploi de solutions acides de certains sels métalliques, et en particulier du chlorure de cuivre. Une partie de l'acétylène se transforme en aldéhyde.

Wolff propose l'emploi de chlorure de chaux additionné d'une petite quantité d'un chromate alcalin. Le chlore libre est ainsi absorbé, et l'acétylène ne subit aucune décomposition.

Frank prétend que la solution acide de sel métallique qu'il emploie peut être placée dans un récipient émaillé, et que la quantité d'aldéhyde formée est extrêmement faible. Il ajoute que 1 litre de sa solution purifie 14 mètres cubes d'acétylène, et qu'elle peut être régénérée par une ébullition suivie d'une aération.

Production simultanée de gaz d'éclairage et de coke dans les fours à récupération Semet-Solvay et Otto-Hoffman, par H. O. Hoffman (*Eng. and Min. Journ.*, 1898, p. 428).

Un jeu de 10 fours Semet-Solvay, mesurant chacun 30 pieds de long, 5 pieds 6 pouces de haut et 16 à 17 pouces de large, a fourni depuis 1897 du gaz d'éclairage à 18 bougies et du gaz de chauffage à 8 bougies, par deux réseaux distincts de conduites, à la ville d'Halifax — 32,26 $^0/_0$ du gaz produit sert de gaz d'éclairage ; le reste est du gaz de chauffage, dont une partie (54,84 $^0/_0$ de la production totale) est employée au chauffage des fours. On transforme 37 tonnes de charbon en coke par 24 heures ; on obtient en même temps 310 000 pieds cubes de gaz, et 75 $^0/_0$ du poids du charbon mis en œuvre sous forme de coke que l'on emploie pour les usages domestiques.

Des expériences préliminaires ont été faites à Glassport (Pensylvanie) sur un four faisant partie d'un jeu de 30 fours Otto-Hoffman, dans le but d'essayer le charbon que l'ont doit cokifier plus tard dans 400 fours en construction à Boston pour l'éclairage de cette ville. La charge moyenne était de 14591 livres de charbon contenant 0,9 $^0/_0$ d'humidité ; le temps nécessaire pour cokifier cette charge était de 33 heures 58 minutes. Le rendement en gaz par tonne de charbon sec était en moyenne de 10390 pieds cubes, dont 49,5 $^0/_0$, produits en 14 heures 46 minutes, donnaient au pouvoir éclairant de 14,7 bougies et pouvaient servir à l'éclairage. Le reste, soit 50,5 $^0/_0$, produit ultérieurement, donnait un pouvoir éclairant de 9 bougies et suffisait à chauffer les fours. Le pouvoir calorifique moyen de ce dernier gaz était de 566,7 (unités anglaises). Le charbon employé donnait 69,70 $^0/_0$ de bon coke métallurgique. En même temps, 18,5 $^0/_0$ de l'azote du charbon étaient transformés en ammoniaque, et l'on obtenait 3,38 $^0/_0$ de goudron de bonne qualité. Du pouvoir calorifique primitif de la houille mise en œuvre, on retrouvait 72,3 $^0/_0$ dans le coke, 4,1 $^0/_0$ dans le goudron, 12,7 $^0/_0$ dans le gaz d'éclairage et 10,7 $^0/_0$ dans le gaz employé au chauffage du four. La différence (0,2 $^0/_0$) se trouve dans les eaux d'épuration ou correspond simplement à une perte. Pour le chauffage des fours, on ne consomme donc que 10,7 + 0,2 = 10,9 $^0/_0$ du pouvoir calorifique du charbon mis en œuvre ; c'est là un résultat bien supérieur à celui qu'on réalise dans les usines à gaz.

En somme, les recherches entreprises à Halifax et à Gassport montrent que la production de gaz d'éclairage au moyen des fours à récupération repose sur une base solide. Au point de vue financier, les résultats sont également avantageux.

Effet de l'acide carbonique sur la flamme de l'acétylène (*Journal Gas Lighting*, LXXII, p. 916.)
Au congrès de l'Association Britannique de 1898, le professeur Emerson Reynolds a reproduit une expérience intéressante, destinée à montrer l'effet de l'acide carbonique en proportions variables sur la flamme de l'acétylène. Cette expérience avait été découverte, par hasard, par M. Goodwin, alors qu'il étudiait à Philadelphie un procédé d'enrichissement du gaz d'éclairage au moyen de l'acétylène. Il montra que l'air expirée mélangé à l'acétylène, semble augmenter le pouvoir éclairant de la flamme, et réduire de beaucoup les dépôts de carbone qui se produisent toujours dans les brûleurs. Une étude plus complète permit de voir qu'en mélangeant à l'acétylène 5 à 8 $^0/_0$ d'acide carbonique, la flamme devient moins fumeuse et dépose moins de carbone. L'accroissement de pouvoir lumineux est certainement peu marqué ; mais les mélanges contenant 5 $^0/_0$ d'acide carbonique donnent autant d'éclat que l'acétylène lui-même ; il y a donc un gain réel, puisque le mélange est plus pauvre en acétylène, c'est-à-dire en produit coûteux. L'acide carbonique semble jouer, dans cette circonstance, un rôle oxydant.

Post-gazéification dans les générateurs d'acétylène, par P. Wolff (*Metallarbeiter*, XXIV [16], p. 122.)
Un défaut inhérent à tous les générateurs d'acétylène est la post-gazéification qui se produit après la cessation du contact direct entre le carbure et l'eau. Cette gazéification est due à l'action de l'eau résiduelle contenue dans les pores du carbure, au dépôt d'eau de condensation à la surface de ce carbure, et enfin à l'absorption de vapeur d'eau.
L'auteur a mesuré la quantité de gaz ainsi libéré par 1 kilogramme de carbure, en faisant passer ce gaz à travers un compteur. Dans une série d'expériences le réservoir à carbure était au-dessus de l'eau ; dans d'autres essais il était au-dessus du pétrole. Les résultats montrent que, dans ce dernier cas, la quantité de gaz s'élève à 1/4 litre à la fin de la première demi-heure, à 6 litres après 24 heures, puis reste constante à 16 litres au bout de trois jours. Dans le premier cas, par contre, on a recueilli 7,5 litres en une demi-heure, 25 litres en 24 heures et 30 litres au bout de 3 jours ; puis le dégagement se poursuit à raison de 5 à 6 litres par jour jusqu'à décomposition intégrale du carbure.
Ces chiffres indiquent assez les risques considérables d'explosion que présentent les petits générateurs et en particulier les lampes de table. Ce danger peut être évité dans les grands appareils en employant un réservoir de capacité suffisante pour emmagasiner l'excès de gaz sans compression excessive.
Différents moyens ont été proposés pour obvier à l'inconvénient étudié par l'auteur, et en particulier l'emploi d'une couche de pétrole pour isoler le carbure de l'eau. En pratique, ce moyen est inutilisable, car, d'une part, une couche de pétrole peu épaisse n'empêche pas la vaporisation de l'eau, et, d'autre part, une couche épaisse risque de venir en contact avec le carbure et de le rendre imperméable à l'eau.
Le procédé le plus efficace paraît être celui de Münsterberg. Une valve à flotteur ferme toute communication entre le réservoir à carbure et l'eau dès que le premier a été relevé. La post-gazéification n'est plus produite alors que par l'eau contenue dans les pores du carbure. De plus, dans l'appareil de Münsterberg, le réservoir à gaz est de grandes dimensions, de telle sorte que la proportion d'air introduite en même temps qu'une charge neuve de carbure n'est que de 20 $^0/_0$, c'est-à-dire au-dessous de la limite des mélanges explosifs.

Nouvelles lampes électriques à incandescence de Nernst et de Auer von Welsbach (*Journal für Gasbeleuchtung*, XLI [15], p. 237.)
Lampe Nernst. — La chaux, la magnésie et certains autres oxydes sont relativement bons conducteurs de l'électricité lorsqu'ils sont portés à haute température ; ils donnent alors une lumière blanche intense, sans fondre ni s'altérer d'une façon appréciable. Par contre, aux températures ordinaires, ils ne sont pas conducteurs. Nernst propose l'emploi de ces substances, sous forme de cylindres creux, comme corps incandescents. On les chauffe par un moyen quelconque jusqu'à la température où ils deviennent conducteurs ; puis on détermine leur incandescence en les faisant traverser par un courant (de préférence alternatif) d'intensité modérée.
Avec un cylindre creux en magnésie, de 1 centimètre de longueur, et en employant un courant de 0,25 ampère et 118 volts, on réalise un pouvoir éclairant de 26 unités Hefner, soit environ 1 unité Hefner par watt, alors que les lampes à incandescence ordinaires consomment 3 à 4 watts par unité Hefner.
La nécessité de chauffer au préalable le corps incandescent paraît être jusqu'ici le principal obstacle à l'utilisation de cette lampe.
Lampe Auer. — La lampe Auer est basée sur ce principe, que le pouvoir éclairant d'un corps incandescent augmente rapidement avec sa température (approximativement comme la cinquième puissance de sa température absolue).
Auer emploie un filament d'osmium métallique (1). L'osmium se rencontre associé avec les métaux de la famille du platine, et on l'extrait des résidus de platine sous forme d'osmiure d'iridium. Chauffé à l'air, il forme un tétroxyde volatil. C'est le plus dense de tous les métaux connus (densité = 22,477) et le plus infusible ; il résiste à des températures suffisantes pour volatiliser le platine et l'iridium. Chauffé dans le vide ou dans une atmosphère de gaz réducteurs, le filament d'osmium donne une lumière blanche, agréable, de grande intensité, et il peut être chauffé bien au-dessus de cette température sans fondre. L'osmium employé doit être pur ; toutefois il peut contenir une petite quantité de platine, qui augmente son élasticité sans le rendre sensiblement plus fusible.
Un nouveau perfectionnement de cette lampe consiste dans l'emploi d'un filament d'osmium enduit

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1899, p. 43 et 45.

d'un oxyde fortement réfractaire, tel que l'oxyde de thorium. Comme on le sait, un fil de platine traversé par un courant suffisamment intense fond avant d'atteindre la température du rouge blanc. Auer a observé que si le fil est recouvert d'oxyde de thorium, l'intensité du courant peut être poussée beaucoup plus loin sans que le fil fonde, l'enduit de thorium rayonnant une partie de l'énergie sous forme de lumière et de chaleur.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un enduit d'oxyde de thorium de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur seulement. Les autres terres rares, ainsi que la chaux et la magnésie, fondent à des températures beaucoup trop basses pour être employées à cet usage.

Si le fil de platine est remplacé par un alliage de platine avec l'osmium, le rhodium, etc., ou par l'osmium lui-même, le filament obtenu est capable d'atteindre une température, et par conséquent, un éclat non encore réalisé jusqu'à présent. Tant que l'âme métallique n'est pas rompue, on peut interrompre le courant sans danger pour le filament.

Raffinage du pétrole au moyen du silicate de soude, par J. R. Michler (*Eng. and. Min. Journ.*, LXVI [12], 338.)

D'après l'auteur, l'emploi de l'acide chlorochromique, recommandé par M. A. M. Villon comme substitut de l'acide sulfurique à 66°B. pour le raffinage des huiles lourdes (graisses pour essieux et pour cylindres) ne présente aucun avantage. Si, après traitement par l'acide, on neutralise les huiles par la soude caustique ou carbonatée, on observe fréquemment qu'elles se clarifient mal, ou même point du tout.

L'auteur recommande l'emploi du silicate de soude (verre soluble), soit seul, soit mélangé à de la soude caustique ou carbonatée, et assure que les avantages de ce système sont les suivants :

On peut employer une moins forte proportion d'acide sulfurique pour les huiles lourdes. Bien que les produits ainsi obtenus soient bruns, l'action décolorante de la silice mise en liberté par décomposition du silicate de soude les transforme en huiles d'un jaune pâle. L'émulsion se dépose rapidement, grâce à l'acide silicique.

Occlusion de pétrole dans des cristaux de quartz, par C. L. Reese (*J. Amer. Ch. Soc.*, XX [10], 755.)

Des cristaux de quartz, provenant de Guntersville (Alabama) présentent des cavités contenant des globules de pétrole. Le plus gros de ces globules mesure 2,3 mm. (plus grand diamètre) sur 1,8 mm. (plus petit diamètre) ; son épaisseur est de 1 millimètre. Les cavités sont généralement triangulaires, avec des faces et des arêtes parallèles aux faces rhomboédriques du cristal. Des cristaux de plus petites dimensions, mais provenant de la même origine, ont été broyés sur une feuille de papier à filtre, où ils ont laissé des taches grasses présentant l'odeur du pétrole et brûlant avec une flamme fumeuse.

Purification préliminaire du pétrole au moyen de la chaux, par N. A. Stepanow (*Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch.*, XIII, p. 300.)

La purification préliminaire du pétrole distillé au moyen de chaux entraîne une perte variant de 2,87 à 5,01 %, tandis qu'avec la soude caustique la perte n'est que de 1 à 3,23 %. Pour rechercher la cause de cette différence, Krupowjess a décomposé le résidu calcaire par l'acide sulfurique et a réussi à isoler un liquide jaune, fonçant par repos, qui brûle assez bien dans les lampes ordinaires et est un peu plus visqueux que le pétrole. Ce liquide est indifférent à la soude caustique, mais donne avec la chaux un composé solide. Cette substance appartient à la classe des naphtènes et doit être considérée comme un constituant normal du pétrole ; mais sa séparation ne présente aucun avantage.

Même dans le pétrole raffiné, la chaux donne un précipité qui, extrait à l'état frais par l'éther, donne des naphtènes purs. Si, au contraire, on attend quelque temps, les naphtènes s'oxydent au contact de la chaux et deviennent insolubles dans l'éther.

En résumé, le traitement du pétrole par la chaux entraîne donc une plus grande perte sans offrir aucun avantage susceptible de compenser cette perte.

Présence d'acétaldéhyde dans les produits de distillation du pétrole, par C. J. Robinson (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1899, p. 232.)

L'auteur a observé que l'eau qui a été en contact avec les produits les plus légers de la distillation du pétrole donne un précipité d'iodoforme lorsqu'on la traite par une solution d'iode d'après la méthode connue. Cette réaction est commune à l'alcool, à l'aldéhyde et à quelques autres substances.

En distillant cette eau, on peut recueillir des fractions contenant 1 à 2 % d'aldéhyde. Ces solutions réduisent la liqueur de Fehling, décolorent le permanganate de potassium, donnent des miroirs métalliques avec les solutions ammoniacales de nitrate d'argent et fournissent les réactions générales caractéristiques de l'acétaldéhyde.

La proportion d'aldéhyde dans le pétrole brut a été déterminée grossièrement en agitant l'aldéhyde avec de l'eau et précipitant par la solution d'iode. Les résultats ont indiqué que la proportion d'aldéhyde s'élevait à 0,001 %.

On trouve l'acétaldéhyde dans les pétroles de Pensylvanie et de l'Ohio.

Un examen des différentes fractions obtenues par distillation du pétrole brut a montré que l'acétaldéhyde se trouve dans les naphtes légers qui distillent d'abord, et que les fractions qui suivent immédiatement en sont exemptes. L'acétaldéhyde apparaît de nouveau et sa proportion atteint un maximum dans les produits distillant à la température élevée où les huiles lourdes se dissocient dans la cornue.

CORPS GRAS. — SAVONS

L'indice de réfraction dans l'analyse des huiles et des graisses.

Par M. H. R. Procter.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, p. 1021.)

L'emploi de l'indice de réfraction des huiles et des graisses dans l'analyse est de date relativement récente. Suivant Benedikt, Leone et Longi ont été les premiers à employer l'indice de réfraction pour déceler la falsification de l'huile d'olive par l'huile de sésame et l'huile de coton. En 1889, Strohmer a déterminé avec une grande précision l'indice de réfraction pour un grand nombre d'huiles au moyen du réfractomètre Abbe ; il a trouvé que l'huile d'olive avait l'indice le plus faible, et que l'huile de ricin et les huiles siccatives avaient l'indice le plus élevé. Il en a tiré la conclusion que la détermination de l'indice de réfraction n'avait pas une grande valeur au point de vue de l'analyse.

Vers la même époque, Amagat et Jean ont décrit leur oléoréfractomètre qui permettait de comparer d'une manière très précise la réfraction d'une huile à celle d'une « huile type » ; mais cet appareil possédait une échelle arbitraire et ne permettait pas de déterminer l'indice de réfraction absolu. Ces chimistes ont montré que dans un grand nombre de cas, leur appareil fournissait des indications qui avaient une grande importance au point de vue de la découverte des adultérations des huiles d'olive et des beurres. Mais la valeur des nombreuses déterminations faites à l'aide de cet appareil était considérablement diminuée par le fait qu'elles ne pouvaient être comparées aux données fournies par aucun autre appareil. La composition de l' « huile type » elle-même n'a pas été publiée ; on sait seulement que c'était une huile de pieds de mouton.

Toutefois, il ne serait aucunement impossible de dresser un tableau empirique dans lequel les indications de l'oléoréfractomètre fussent ramenées à l'indice de réfraction.

Plus récemment, on s'est beaucoup occupé en Allemagne de l'emploi de l'indice de réfraction pour déceler l'adultération du beurre et du lard, et une forme simple et commode du réfractomètre Abbe est actuellement fabriquée à cet usage par Zeiss. L'appareil est muni d'un manchon à eau qui permet d'opérer à des températures différentes. L'instrument, comme le réfractomètre primitif d'Abbe, est basé sur la « réflection totale » ; la portion optique se compose essentiellement de deux prismes à angle aigu qui, placés ensemble, forment un bloc rectangulaire. Les prismes sont faits avec un verre hautement réfringent. L'angle des prismes est tel que, tant qu'ils sont séparés par une couche mince d'air, la totalité de la lumière qui entre à l'une des extrémités du bloc est réfléchie par la face oblique. Aucune portion de la lumière n'arrive au second prisme et, par conséquent, à l'œil de l'observateur. Mais si l'on introduit une couche mince d'huile entre les deux prismes, toute la lumière qui tombe sur la face réfléchissante à de certains angles, peut passer à travers le bloc. En regardant à travers un oculaire approprié, on voit le champ visuel divisé en une portion éclairée et une portion obscure, la position de la ligne de démarcation dépendant du rapport entre la réfraction de l'huile et celle du prisme. On observe cette position sur une échelle graduée fixée immédiatement au-dessus du prisme, et d'après cette position, l'indice de réfraction peut être obtenu au moyen d'un tableau fourni avec l'instrument, ou bien noté en degrés d'une échelle arbitraire qui porte cent divisions.

Etant donné que les rayons de différente couleur et de différente longueur d'onde diffèrent par leur réfraction et, par conséquent, par les angles sous lesquels, dans des conditions déterminées, ils sont totalement réfléchis, le champ éclairé est naturellement bordé d'une frange colorée qui rend difficile la lecture exacte. Pour parer à cet inconvénient, dans le cas du beurre, les prismes ont été chromatisés d'une manière spéciale, ce qui rend la ligne de démarcation nette et incolore. Mais avec les graisses dont le pouvoir dispersif diffère matériellement de celui du beurre, des franges colorées subsistent.

Elles sont bleues quand la dispersion est supérieure à celle du beurre, et rouges quand la dispersion est inférieure à celle du beurre. Elles rendent souvent service en indiquant la présence de graisses étrangères, même lorsque la réfraction est identique à celle du beurre. Dans ces cas, il convient d'employer la lumière de sodium pour faire des observations exactes, la réfraction mesurée étant celle du sodium ou raie « D ». Un verre orange qui glisse dans des rainures aménagées au-dessous du prisme inférieur peut être substitué à la lumière du sodium, quelque peu au dépens de la précision.

Pour ajuster l'instrument dans le cas où le zéro serait déplacé accidentellement, on se sert d'un « liquide normal » qui est fourni par le fabricant et dont la réfraction a été déterminée exactement à différentes températures.

Ce liquide donne une marge incolore. Le prisme incolore est suspendu de façon à pouvoir être renversé pour permettre d'appliquer la couche d'huile. L'huile est étendue sur la surface au moyen d'un pinceau en poils de chameau, afin d'éviter de rayer le prisme. La température de l'appareil est réglée en reliant le manchon à eau, qui entoure les deux prismes, avec un récipient contenant de l'eau chauffée à la température voulue.

Le thermomètre qui est fourni avec l'instrument ne va que jusqu'à 50°, ce qui est manifestement insuffisant pour les acides gras et les graisses dures ; et, comme, avec quelque soin, on peut très bien opérer à 75°, il convient d'avoir un thermomètre gradué pour cette température. Bien entendu, lorsqu'on

travaille aux températures élevées, il faut éviter les changements brusques de température qui pourraient faire éclater les prismes.

L'instrument est d'un usage tellement commode qu'il est beaucoup plus facile de déterminer l'indice de réfraction d'une huile ou d'une graisse que de déterminer leur densité au moyen du pyknomètre. De plus, pour la détermination de l'indice de réfraction, deux ou trois gouttes du corps gras suffisent. Cet appareil a été employé pour toutes les expériences qui vont être décrites. Mais les modèles plus grands du réfractomètre Abbe peuvent aussi être employés, s'ils sont munis d'un manchon à eau. Dernièrement, un ou deux nouveaux instruments ont été introduits, que l'auteur n'a pas encore vus, mais qui méritent d'être mentionnés. Ils sont basés, non pas sur la réflexion totale, mais sur la déviation de la lumière, comme l'appareil Amagat et Jean. Au lieu d'employer une huile comme liquide type, on se sert d'eau ou de prismes en verre pour compenser la réfraction de l'huile, et les échelles sont graduées de manière à donner directement l'indice de réfraction. L'un de ces appareils est fabriqué par Dubosq, l'autre par Ph. Pellin, à Paris.

Si l'on compare les densités et les indices de réfraction des huiles et des graisses, on constate que, dans une mesure considérable, les deux constantes sont proportionnelles l'une à l'autre. Il est évident que si cette proportionnalité était rigoureuse, la détermination de l'une de ces constantes ne pourrait fournir aucune indication qui ne pût également être déduite de la détermination de l'autre. Il n'y aurait donc aucun avantage à déterminer les deux constantes, à moins que les deux déterminations ne fussent combinées de manière à faire ressortir les déviations de la stricte proportionnalité, déviations qui, dans une comparaison approximative, sont entièrement masquées. Une autre considération qui rend désirable la détermination d'une telle constante combinée, c'est la diminution de la densité et de l'indice de réfraction avec l'élévation de la température. L'une et l'autre doivent être déterminées à une température fixe et uniforme pour pouvoir être utilement comparées. Nombre de corps gras étant solides ou troubles à la température de 15°, une température plus élevée doit souvent être employée. Pour la densité, on a adopté, dans une large mesure, la température d'ébullition de l'eau, mais elle est trop élevée pour être employée pour la détermination de la réfraction. Pour le beurre et le lard, on a généralement adopté la température de 40°, mais, à son tour, cette température est trop basse pour les suifs et les acides gras. La densité et l'indice de réfraction diminuant *pari passu* avec l'élévation de la température, il est probable qu'une constante de réfraction, dont les effets du changement de la densité seraient éliminés, serait également indépendante de la température.

Newton a le premier tenté de trouver cette expression en se basant sur des déductions théoriques de sa théorie de la lumière. Mais, avec la substitution de la théorie ondulatoire à la théorie d'émission, la formule de Newton a été abandonnée. En 1858, le sujet a été étudié à nouveau par Gladstone et Dale qui ont proposé une formule basée sur un très grand nombre de recherches expérimentales et qui s'accorde très bien avec les résultats des expériences instituées plus récemment. Ils n'ont donné aucune explication théorique de leur formule. Celle-ci est très simple. Si l'on désigne par n l'indice de réfraction et par d la densité, la constante $R_g = \frac{n-1}{d}$, en d'autres termes, Gladstone et Dale divisent simplement l'indice de réfraction moins 1 par la densité.

Plus récemment, une nouvelle formule, basée sur des considérations théoriques, a été proposée simultanément par deux expérimentateurs différents, L. Lorenz et H. Lorentz. Comme cette formule s'accorde très bien avec les résultats de l'expérience, elle a été adoptée dans la plupart des travaux récents. D'après la nouvelle formule, la constante $R_l = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, n étant l'indice de réfraction et d la densité.

Dans certains cas extrêmes, par exemple, dans la comparaison de la réfraction d'une vapeur avec la réfraction de la même substance à l'état liquide, elle donne des résultats merveilleusement exacts, alors que l'ancienne formule donne des résultats inutilisables. Mais dans d'autres cas, où la distance est moins grande, surtout quand on a affaire à un mélange de liquides, l'ancienne formule donne souvent des résultats plus exacts et est plus facile à calculer.

Dans les cas spéciaux étudiés dans le présent travail, les deux formules donnent de bons résultats et toutes les deux sont calculées dans le tableau des réfractions des huiles et des graisses donné plus loin. Mais, en somme, la formule de Lorenz et Lorentz s'est trouvée être la plus exacte.

De plus, elle est facile à comparer aux résultats théoriques déduits de la constitution chimique.

Les deux formules qui sont approximativement proportionnelles l'une à l'autre dans une certaine mesure, diffèrent grandement dans les cas extrêmes et, pour cette raison, on ne peut pas passer de l'une à l'autre en multipliant simplement par un facteur constant. Le rapport algébrique entre les deux formules est $\frac{R_l}{R_g} = \frac{n+1}{n^2+2}$ et ne dépend par conséquent que de l'indice de réfraction. Sa valeur numérique pour $n = 1,40$, est de 0,6060, par $n = 1,50$, elle est de 0,5882 ; ces nombres comprennent les indices de toutes les huiles et graisses. Lorsque $n = 1,4345$, ce qui correspond à peu près à 16° du « butyroréfractomètre », le rapport est exactement de 0,6, et cette valeur peut être employée dans la plupart des cas pour la comparaison approximative des deux formules. Les tableaux suivants qui représentent les indices de réfraction obtenus par les deux formules pour l'acide oléique et l'huile d'olive donneront quelque idée de la constance relative à laquelle on peut s'attendre. L'acide oléique, bien que fourni par Kahlbaum spécialement pour cette expérience, n'était pas tout à fait pur. A une température un peu supérieure au point de solidification de l'acide oléique, l'échantillon a laissé déposer des cristaux d'acide palmitique ou stéarique qui ont été séparés par le filtre, avant de procéder à la détermination de l'indice de réfraction.

TABLEAU I
Acide oléique (Kahlbaum)

Température	Densité	Indice de réfraction	Constantes $\frac{n-1}{d}$	Constantes $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
15°	0,898	1,4638	0,5165	0,3072
20	0,895	1,4620	0,5159	0,3070
25	0,893	1,4603	0,5154	0,3069
30	0,889	1,4585	0,5158	0,3072
35	0,885	1,4566	0,5160	0,3075
40	0,882	1,4586	0,5154	0,3074
45	0,880	1,4528	0,5145	0,3071
50	0,875	1,4509	0,5153	0,3077
60	0,870	1,4471	0,5140	0,3072
				Moyenne = 0,3072

TABLEAU II
Huile d'olive

Température	Densité	Indice de réfraction	Constantes $\frac{n-1}{d}$	Constantes $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
15°	0,9201	1,4718	0,5127	0,3042
20	0,9150	1,4691	0,5127	0,3044
30	0,9084	1,4657	0,5126	0,3047
40	0,9019	1,4619	0,5121	0,3048
50	0,8961	1,4584	0,5115	0,3047
60	0,8894	1,4543	0,5108	0,3047
				Moyenne = 0,3046

On voit par les tableaux ci-dessus que l'invariabilité de la constante Lorenz aux différentes températures est décidément plus grande que celle de la constante Gladstone. Ce fait est encore confirmé par les nombres donnés dans le tableau IV et qui représentent les constantes de réfraction des différentes huiles à 15° et à 60°. Le grand inconvénient de la formule Lorenz, c'est la difficulté des calculs. Pour parer à cet inconvénient, j'ai dressé le tableau III qui donne les valeurs numériques de $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ pour tous les cas où n est situé entre 1,4 et 1,5. A l'aide de ce tableau, la constante Lorenz est obtenue simplement en divisant par la densité le nombre correspondant à l'indice de réfraction observé.

Les tableaux IV, V et VI donnent les indices de réfraction, les densités et les constantes Gladstone et Lorenz d'un certain nombre d'huiles, de graisses solides et d'acides gras. Dans les cas où les graisses étaient liquides à 15° et à 60°, les constantes ont été déterminées aux deux températures. Quelques-uns des nombres consignés dans les tableaux doivent être considérés comme provisoires, l'auteur n'ayant pu répéter les déterminations sur un nombre suffisant d'échantillons indiscutablement authentiques. Il espère que ces déterminations seront reprises par les chimistes qui s'occupent spécialement des graisses et des huiles et qui ont par conséquent les matériaux nécessaires pour la détermination des constantes générales.

En examinant les tableaux IV, V et VI, on voit que les constantes de réfraction (calculées par l'une ou l'autre formule) ne sont nullement proportionnelles aux indices de réfraction ou à la densité des corps gras. L'huile de ricin et les huiles « aérées » possèdent les constantes de réfraction les plus basses, bien que leurs indices de réfraction et leurs densités soient élevés. En même temps l'huile de lin crue et les huiles de poissons, qui s'en rapprochent le plus, ont des constantes de réfraction très hautes. D'autre part, l'huile de spermaceti, tout en ayant une densité et un indice de réfraction très bas, présente les constantes de réfraction les plus élevées de toutes les huiles, l'huile de résine exceptée. En passant aux corps gras solides, nous trouvons que l'huile de lard et l'huile de palme ont des constantes élevées, tandis que les suifs durs et l'huile de noix de coco et de noix de palmier ont des constantes faibles.

Avant de discuter l'application pratique de ces faits à l'analyse des huiles, il convient de se rendre compte de leur signification chimique.

Le rapport entre la constante de réfraction — ou comme on l'appelle plus proprement, la réfraction spécifique — d'une substance et la composition chimique de celle-ci a été signalé pour la première fois par Gladstone. Lorsqu'on mélange deux liquides de réfraction spécifique différente, la réfraction spécifique du mélange est égale à la somme des réfractions des constituants, chaque réfraction étant multipliée par le nombre qui indique la proportion dans laquelle chaque substance entre dans le mélange. Ainsi, en employant la constante de Gladstone et les indices de réfraction et les densités donnés par Skalweit pour l'eau et la glycérine, nous trouvons que la glycérine pure a une réfraction spécifique égale à 0,3748, et l'eau une réfraction spécifique égale à 0,330. En multipliant chacun de ces nombres par 0,5 et additionnant le produit, nous obtenons 0,3539, exactement la réfraction spécifique indiquée par Skalweit pour une solution à 50 % de glycérine. (Il est possible que cette concordance soit due à ce que le tableau Skalweit a été calculé par la formule Gladstone. La formule Lorenz donne, dans ce cas, un résultat moins exact).

TABLEAU III

FACTEUR POUR CALCULER LES RÉFRACTIONS SPÉCIFIQUES SUIVANT LORENZ

n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	Différence pour $n = 0{,}01$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	Différence pour $n = 0{,}01$
1,400	0,24242		1,451	0,26926	
1	296		2	977	
2	350		3	0,27029	
3	403		4	081	
4	457		5	132	0,00515
5	510	0,00534	6	184	
6	564		7	235	
7	617		8	287	
8	671		9	338	
9	724		1,460	0,27389	
1,410	0,24776		1	440	
1	829		2	472	
2	882		3	543	
3	935		4	594	
4	989		5	645	0,00511
5	0,25042	0,00530	6	696	
6	095		7	747	
7	148		8	798	
8	201		9	849	
9	253		1,470	0,27900	
1,420	0,25306		1	951	
1	359		2	0,28002	
2	412		3	053	
3	464		4	104	
4	517		5	154	0,00508
5	370	0,00526	6	205	
6	622		7	256	
7	675		8	307	
8	717		9	357	
9	780		1,480	0,28408	
1,430	0,25832		1	459	
1	884		2	509	
2	937		3	560	
3	989		4	610	
4	0,26042		5	661	0,00504
5	094	0,00523	6	711	
6	146		7	761	
7	198		8	812	
8	251		9	862	
9	303		1,490	0,28912	
1,440	0,26355		1	962	
1	407		2	0,29012	
2	459		3	062	
3	511		4	112	
4	563		5	162	0,00500
5	615	0,00519	6	212	
6	667		7	262	
7	719		8	312	
8	771		9	362	
9	822		1,500	0,29412	
1,450	0,26874				

Gladstone et Landolt ont montré que, d'une manière générale, le même procédé pourrait être employé pour déterminer la réfraction spécifique des composés chimiques. Ils ont calculé les réfractions spécifiques des éléments, lesquelles, multipliées par le nombre d'atomes de chaque élément dans un composé chimique et divisées par les poids atomiques correspondants, donnent approximativement la réfraction spécifique du composé d'après leur formule. Mais Gladstone et Landolt ont trouvé que les nombres ne sont pas toujours indépendants du mode de combinaison des éléments dans le composé chimique et qu'il fallait notamment attribuer des réfractions spécifiques plus élevées au carbone à liaison double des composés non saturés et au carbone à liaison double des aldéhydes et du carbonyle. Cette découverte a été amplement confirmée par d'autres expérimentateurs et en employant la constante Lorenz, Brühl et Conrady ont calculé des valeurs qui sont beaucoup plus conformes aux résultats de la détermination directe que les valeurs de Gladstone et Landolt.

(*Note.* — Ainsi que nous l'avons mentionné plus haut, les valeurs de Gladstone et Landolt peuvent être exprimées approximativement en valeurs de Lorenz en les multipliant par 0,6, mais les nombres ainsi obtenus pour le carbone et l'hydrogène s'écartent considérablement des résultats obtenus directement par l'expérience. Mais si l'on calcule les valeurs pour CH^2 dans chaque cas, la concordance est bonne, et comme le carbone organique existe pour la plupart à l'état de cette combinaison ou d'une combinaison équivalente, les différences ne sont pas bien considérables dans les résultats finaux. Il est évident que ces différences sont dues à la manière indirecte dont les valeurs sont obtenues, et qu'elles ne peuvent être éliminées que graduellement en comparant les réfractions d'un grand nombre de composés de différents types).

TABLEAU IV

Noms des corps gras	Densité à 15°	Indice de réfraction à 15°	Constantes de réfraction $R_g = \frac{n-1}{d}$	Constantes de réfraction $R_l = \frac{n^2-1}{d(n^2+2)}$	Densité à 60°	Indice de réfraction à 60°	Constantes de réfraction $R_g = \frac{n-1}{d}$	Constantes de réfraction $R_l = \frac{n^2-1}{d(n^2+2)}$
Huile de ricin (moyenne de 6 échantillons)	0,9630	1,4803	0,4987	0,2951	0,434	1,4647	0,4975	0,2958
Huile de lin, vieille	0,9350	1,4840	0,5176	0,3060	0,8997	1,4674	0,5195	0,3086
» fraiche	0,9300	1,4810	0,5172	0,3060	0,9008	1,4657	0,5170	0,3073
Huile de lin, soumise à l'action de l'air à 100° pendant 48 heures	0,9481	1,4862	0,5128	0,3029	0,9226	1,4698	0,5091	0,3023
Huile de foie de morue médicinale	0,4280	1,4810	0,5180	0,3068	0,8998	1,4652	0,5171	0,3073
Huile de foie de morue (moyenne de 3 échantillons)	0,9359	1,4820	0,5154	0,3049	0,9075	1,4659	0,5134	0,3051
Huile de foie de morue médicinale traitée à 100° par la vapeur	0,9812	1,4865	0,4955	0,2915	0,9594	1,4705	0,4904	0,2911
Huile de morue, brune	0,9280	1,4820	0,5250	0,3072	»	»	»	»
Coast cod (moyenne de 2 échantillons)	0,9300	1,4810	0,5172	0,3060	0,9000	1,4635	0,5150	0,3072
Commercial cod. 1	0,9341	1,4831	0,5172	0,3058	»	»	»	»
» » 2	0,9343	1,4808	0,5146	0,3045	»	»	»	»
Huile de baleine (moyenne de 4 échantillons)	0,9203	1,4760	0,5162	0,3065	0,8920	1,4603	0,5158	0,3072
Huile de sardine	0,9256	1,4790	0,5175	0,3063	»	»	»	»
Huile de phoque	0,9249	1.4784	0,5173	0,3063	0,8987	1,4619	0,5139	0,3059
Huile de foie de requin	0,9170	1,4783	0,5216	0,3089	0,8918	1,4620	0,5180	0,3083
Huile de foie de poissons mélangés	0,9290	1,4804	0,5171	0,3060	0,9000	1,4635	0,5150	0,3063
Huile de coton	0,9247	1,4750	0,5137	0,3045	0.8943	1,4586	0,5127	0,3055
Huile d'arachide	0,9212	1,4731	0,5136	0,3046	0,8899	1,4564	0,5128	0,3057
Huile de maïs	0.9216	1,4675	0,5170	0,3063	0,8946	1,4605	0,5127	0,3055
Huile de sésame	0,9210	1,4746	0,5153	0,3057	0,8953	1,4580	0,5115	0,3057
Huile d'olive	0,9166	1,4715	0,5144	0,3052	0,8903	1.4546	0,5106	0,3065
Huile de colza	0,9142	1,4745	0,5190	0,3077	0,8854	1,4585	0,5106	0,3048
Huile de pied de bœuf	0,9163	1,4730	0,5162	0,3062	0,8875	1,4559	0,5201	0,3045
Huile de spermaceti	0,8820	1,4675	0,5300	0,3149	0,8522	1,4508	0,5137	0,3085
Huile minérale	0,8654	1,4759	0,5499	0,3259	0,8383	1,4606	0,5290	0,3062
Huile minérale distillée dans le vide	0,8625	1,4759	0,5530	0,3276	»	»	0,5494 »	0,3158 »

TABLEAUX V ET VI

		Densité à 60°	Indice de réfraction à 60°	Constantes de réfraction à 60° $R_g = \frac{n-1}{d}$	Constantes de réfraction à 60° $R_l = \frac{n^2-1}{d(n^2+2)}$
Corps gras	Graisse de laine (purifiée)	0,8850	1,4650	0,5250	0,3124
	Cire du Japon	0,9070	1,4500	0.4950	0,2923
	Oléostéarine	0,9070	1,4490	0.4980	0,2957
	Huile de noix de coco	0,8970	1,4420	0,4930	0,2950
	Huile de noix de palmier	0,8960	1,4430	0,4950	0,2959
	Graisse de beurre	0,8970	1,4503	0,5020	0,2998
	Suif de mouton	0,9074	1,4531	0,4990	0,2979
	Suif de bœuf	0,9010	1,4420	0,4900	0,2937
	Suif de bouc	»	1,4495	»	»
	Graisse de cheval	0,8940	1,4550	0,5090	0,3035
	Graisse d'os	0,8940	1,4510	0,5040	0,3012
	Lard	0,8860	1,4520	0,5100	0,3044
	Huile de palme	0,8837	1,4510	0,5100	0,3047
	Beurre de coco	0,8870	1,4500	0.5070	0,3030
	Vaseline	0,8510	1,4700	0,5330	0,3070
	Cire de paraffine	0,7760	1,4340	0,5490	0,3356
Acides gras	Acide stéarique	0,8469	1,4361	0,5149	0,3088
	Acide palmitique	0,8510	1,4340	0,5100	0,3060
	Acide oléique	0,8700	1,4470	0,5140	0,3075
	Acides gras du suif	0,8750	1,4420	0,5051	0,3024
	Acides gras du suif de mouton	0,8750	1,4420	0,5051	0,3024
	Acides gras de l'huile d'olive	0,8780	1,4460	0,5080	0,3037
	Acides gras de l'huile de morue	0,8820	1,4620	0,5238	0,3117
	Acides de l'huile de morue de Möller	0,9000	1,4645	0,5161	0,3069
	Acides de l'huile de morue officinale	0,8820	1,4578	0,519	0,3092

Dans le tableau suivant nous avons réuni les plus importants de ces indices de réfraction atomique.

TABLEAU VII

Réfractions atomiques des éléments

	Gladstone et Landolt $R_g\alpha$	Brühl $R_l\alpha$	Conrady R_lD
Carbone	5,0	2,365	2,501
A ajouter pour chaque liaison double (éthylénique)	2,4	1,836	1,707
» » » triple (acétylénique)	»	2,220	»
Hydrogène	1,3	1,103	1,051
Oxygène (alcoolique)	2,8	1,506	1,521
(éthéré)	»	1,655	1,683
(aldéhydique ou carboxylique)	3,4	4,328	2,287
Chlore	9,8	6,014	5,998
Brome	»	8,95	8,927
Iode	»	13,99	14,12

Les nombres de Gladstone et Landolt ont été calculés d'après la formule Gladstone-Dale $R_g = \frac{n-1}{d}$, pour la raie α ou raie rouge de l'hydrogène, les nombres de Brühl se rapportent à la formule Lorenz $R_l = \frac{n^2-1}{d(n^2+2)}$ et à la même raie α, enfin les nombres de Conrady sont basés sur la même formule de Lorenz, mais se rapportent à la raie D ou raie du sodium.

Les différences introduites par ces variations ne sont pas bien grandes. Les déterminations de Conrady sont les plus récentes et les plus exactes. Elles seront employées dans les calculs qu'on lira plus loin, étant donné surtout qu'elles se rapportent à la raie D, pour laquelle j'ai fait aussi mes déterminations.

Pour rendre l'emploi de ces nombres tout à fait compréhensible, je crois utile de donner, à titre d'exemple, le calcul de la réfraction spécifique de l'acide oléique, en employant les nombres de Conrady :

$C^{18} = 216$	$18 \times 2,501 = 45,018$	
$H^{34} = 34$	$34 \times 1,051 = 35,734$	
$O^2 = 32$	$1 \times 1,521 = 1,521$	(oxygène alcoolique)
	$1 \times 2,287 = 2,287$	(oxygène carboxylique)
A ajouter pour la liaison éthylénique	1,707	
Poids moléculaire = 282	86,267	
	$82,267 : 282 = 0,3059 = R_l$.	

La valeur moyenne de R déduite du tableau I, est de 0,3072. La différence peut être due à la présence d'impuretés dans l'acide oléique employé, au manque de précision dans les nombres de Conrady ou à une particularité non encore expliquée dans la structure de l'acide oléique. La présence d'acides moins saturés aurait pour conséquence d'augmenter la réfraction spécifique observée de l'échantillon, mais il est à remarquer que, même pour l'acide linoléique, la valeur théorique n'est que de 0,3075. Il n'est pas probable que les erreurs d'expérience dépassent la quatrième décimale. Je ferai encore observer que les valeurs pour l'acide stéarique et l'acide palmitique (Kahlbaum) sont aussi au-dessus des valeurs théoriques, 0,3088 au lieu de 0,3060 pour le premier et 0,3051 au lieu de 0,3026 pour le dernier, tandis qu'un échantillon de cire de paraffine a donné 0,3356 au lieu 0,3344 calculé pour la paraffine $C^{18}H^{38}$.

En calculant les indices théoriques de réfraction spécifique des substances complexes, comme la trioléine, il est souvent avantageux de suivre l'équation suivant laquelle elles se forment, soit :

Trioléine = glycérine + 3 acide oléique — 3 eau.

Nous avons donc :

	Poids moléculaire	Réfraction atomique
Glycérine	92	20,474
3 acide oléique	846	258,801
	938	279,275
moins 3 eau	— 54	— 10,869
	884	268,406

$268,406 : 884 = 0,3036 = R_l$

La valeur observée pour l'huile d'olive, d'après le tableau II, est de 0,3046, mais il ne faut pas oublier que l'huile d'olive contient non seulement des traces de palmitine, mais encore des traces d'acides moins saturés que l'acide oléique, son indice d'iode dépassant souvent celui exigé par la trioléine pure.

Le tableau VIII donne les réfractions spécifiques théoriques des principaux acides gras et glycérides, et de quelques substances qui s'y rattachent.

TABLEAU VIII

Réfractions spécifiques calculées a l'aide des nombres de Conrady

Substances	Formules	Poids moléculaire	Réfractions spécifiques $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$
Acide butyrique	$C^4H^8O^2$	88	0,2525
Tributyrine	$C^3H^5(C^4H^7O^2)^3$	302	0,2526
Acide laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	200	0,2952
Trilaurine	$C^3H^5(C^{12}H^{23}O^2)^3$	638	0,2927
Acide myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	228	0,2995
Trimyristine	$C^3H^5(C^{14}H^{27}O^2)^3$	722	0,2970
Acide palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	256	0,3026
Tripalmitine	$C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)$	806	0,3002
Acide stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	284	0,3051
Tristéarine	$C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^3$	890	0,3029
Acide arachidique	$C^{20}H^{40}O^2$	312	0,3073
Triarachidine	$C^3H^5(C^{20}H^{39}O^2)^3$	974	0,3051
Acide oléique	$C^{18}H^{34}O^2$	282	0,3059
Trioléine	$C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)^3$	884	0,3036
Acide linolique	$C^{18}H^{32}O^2$	280	0,3067
Trilinoline	$C^3H^5(C^{18}H^{31}O^2)$	878	0,3043
Acide linolénique	$C^{18}H^{30}O^2$	278	0,3075
Trilinolénine	$C^3H^5(C^{18}H^{29}O^2)^3$	872	0,3055
Acide ricinolique	$C^{18}H^{34}O^3$	298	0,2946
Triricinoline	$C^3H^5(C^{18}H^{33}O^3)^3$	932	0,2929
Acide hydroxystéarique	$C^{18}H^{35}(OH)^2O^2$	300	0,2939
Acide dihydroxystéarique	$C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$	316	0,2854
Glycérine	$C^3H^8O^3$	92	0,2225
Paraffine	$C^{18}H^{32}$	254	0,3344

L'influence des différents éléments sur la réfraction spécifique d'un composé est quelquefois marquée par la différence de poids atomiques. Le tableau suivant, dans lequel les réfractions spécifiques sont calculées par unité de poids, fera mieux ressortir l'influence de ces éléments.

TABLEAU IX

Réfractions spécifiques des éléments par unité de poids

Carbone (saturé)	0,1709
» (éthylénique	0,3507
» (acétylénique)	0,3934
Hydrogène	1,0510
Oxygène (oxydrylique)	0,0951
» (éthéré)	0,1052
» (carboxylique)	0,1429
Chlore	0,1689
Brome	0,1116
Iode	0,1112

L'hydrogène augmente donc la réfraction spécifique d'un composé dans une proportion beaucoup plus grande que les autres éléments ; le carbone occupe une place intermédiaire, tandis que l'oxygène oxhydrylique exerce l'influence la plus faible sur la réfraction. L'influence déprimante de l'oxygène ressort clairement de la comparaison des réfractions spécifiques des acides hydroxystéarique, dihydroxystéarique et ricinolique (tableau XIII) et de celles des acides stéarique et oléique (tableau IV). La présence de proportions plus considérables de carbone dans les glycérides a pour résultat d'abaisser leur réfraction spécifique en comparaison des acides gras correspondants.

L'influence de l'indice d'iode sur l'indice de réfraction, en d'autres termes, l'influence de la liaison double ou éthylénique n'est pas aussi marquée qu'on aurait pu le supposer. Elle est probablement plus appréciable lorsqu'on examine l'indice de réfraction simple, au lieu de la réfraction spécifique, ou que la liaison double tend à augmenter le poids spécifique, en même temps que la réfraction due à la constitution, et produit de cette manière un double effet qui est partiellement neutralisé dans la réfraction spécifique.

En résumé, on peut considérer comme certain qu'une réfraction spécifique supérieure à la réfraction normale, qui est propre à chaque huile, accuse la présence d'hydrocarbures insaponifiables ou d'alcools supérieurs, surtout si le poids moléculaire est faible. Une réfraction spécifique modérément élevée avec un poids moléculaire élevé peut être due à la présence d'acides non saturés.

Ces cas se laissent facilement reconnaître par l'indice de saponification et l'indice d'iode. Une faible réfraction spécifique semble généralement pouvoir être attribuée à la présence d'une grande proportion d'oxygène. Mais ce résultat peut être dû soit à ce que l'acide a un poids moléculaire plus élevé (les groupes oxhydryle et carboxyle compensent alors l'influence des radicaux alcooliques), soit à ce que les radicaux alcooliques sont oxhydrylés ou autrement oxydés. C'est ainsi que, dans le cas d'acides gras à

poids moléculaire élevé, une faible réfraction spécifique tend à montrer la présence d'acide ricinolique ou d'acides oxhydrylés ou encore la présence de produits oxydés propres aux huiles aérées ; et si l'on connaît la constante de réfraction de l'huile originelle, on a ainsi la mesure de l'oxydation que celle-ci a subie. Ce résultat peut rendre service dans la technologie de l'oxydation des huiles.

Je ferai encore remarquer que la présence de l'iode, du brome et, dans une certaine mesure, du chlore, exerce un effet déprimant analogue sur la réfraction spécifique ; et il est possible que cette méthode puisse être appliquée à l'analyse des produits de l'action de ces éléments sur les huiles.

Si l'on passe aux corps gras solides, on remarque que les corps plus durs ont une réfraction spécifique plus faible que les moins durs. Dans quelques cas la différence est plus forte que ne le prévoit la théorie, mais dans d'autres cas, elle s'explique suffisamment par la présence d'acides à poids moléculaire peu élevé, tels que les acides myristique et laurique. La faible constante de la cire du Japon rend facile la recherche de celle-ci dans les véritables cires.

Le contraste marqué entre le beurre de cacao et l'huile de noix de coco et l'huile de noix de palmier est quelque peu difficile à expliquer. Le beurre de vache a une faible constante malgré l'acide oléique provenant sans doute de la butyrine.

Sur l'huile de coton oxydée et sur une méthode générale pour l'analyse des huiles oxydées.

Par **M. W. Fahrion**.

(*Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1898, p. 781.)

Dans un travail récent sur l'analyse des corps gras (1), j'ai déterminé entre autres l'indice de saponification et la teneur en matière insaponifiable d'une huile de coton aérée. Mais cette huile avait été coupée d'huile minérale. Il était intéressant de répéter la même expérience avec une huile de coton pure.

Lors des expériences d'oxydation en petit, l'insufflation de l'air dans l'huile chauffée est une opération quelque peu circonstanciée et exigeant beaucoup de temps. On peut l'éviter en imbibant un tissu quelconque d'huile et l'exposant à l'action de l'air. L'état de division de l'huile ainsi obtenu facilite tellement l'absorption de l'oxygène que la chauffe devient inutile. J'ai déjà fait, il y a quelques années de cela, des expériences d'oxydation analogues en employant surtout la peau de chamois comme moyen de division de l'huile (2). L'huile de coton elle-même avait déjà été oxydée de cette manière et étudiée au point de vue des produits d'oxydation (3). Mais, dans ces expériences, il n'avait pas été tenu compte de la matière insaponifiable contenue dans l'huile oxydée.

Pour combler cette lacune, deux grandes pièces de peau de chamois ont été épuisés par l'éther de pétrole froid, pour éliminer les graisses non combinées qu'elles pouvaient contenir, et après dessiccation, elles ont été imbibées d'huile de coton en quantités pas trop grandes, et exposées à l'action de l'air.

L'une de ces pièces a été coupée en petits morceaux au bout de huit jours, l'autre au bout de douze jours, et les morceaux ont été épuisés par l'éther de pétrole froid. Les extraits ont été filtrés et évaporés à siccité au bain-marie. Cette dernière opération prend beaucoup de temps, les dernières traces d'éther de pétrole étant fortement retenues par la substance. De cette manière, j'ai obtenu deux produits d'oxydation, A et B, qui tout en rappelant par leur odeur l'huile de coton, étaient considérablement plus épais, mais ne différaient pas entre eux par leur consistance. Le rendement dans l'expérience en question était extrêmement faible.

La détermination des indices de saponification, de la teneur en matière insaponifiable et de celle en oxacides gras de ces trois huiles, détermination effectuée par les méthodes indiquées dans le travail cité plus haut, ont donné les résultats suivants :

	Huile de coton	Huile de coton oxydée A	Huile de coton oxydée B
Indice de saponification	190,4	223,1	227,5
Insaponifiable, %	2,05	1,13	1,33
Oxacides gras	0,27	20,62	19,13

Ce qui frappe tout d'abord dans ce résultat, c'est l'augmentation de l'indice de saponification, alors que c'est le contraire qui aurait dû avoir lieu, étant donné que la molécule devient plus grande. Mais, ainsi qu'il sera démontré plus loin, la cause de cette augmentation réside dans la formation d'acides gras volatils comme produits d'oxydation accessoires.

En deuxième ligne, les nombres ci-dessus tendraient à montrer que, d'une part, lors de l'oxydation de l'huile de coton, la teneur en matière insaponifiable augmente, et que, d'autre part, l'oxydation ne

(1) *Moniteur scientifique*, 1899, p. 60.
(2) *Chemiker-Zeitung*, 1891, p. 636 ; 1893, p. 1453.
(3) *Chemiker-Zeitung*, 1893, p. 1849.

progresse plus après huit jours. Mais les deux conclusions seraient également erronées pour cette raison : que plus l'oxydation avance, plus le produit devient insoluble dans l'éther de pétrole et que, arrivé à un certain point, l'éther de pétrole n'enlève plus le produit d'oxydation à la peau de chamois. En conséquence, les pièces de peau de chamois épuisées par l'éther de pétrole, ont encore été traitées par l'éther froid. Dans le premier cas, l'éther a extrait une huile jaune et épaisse en quantité insuffisante pour l'analyse. Dans le second cas, l'extrait éthéré a fourni une quantité considérable d'un sirop jaune et épais (B') qu'il a fallu chauffer longtemps au bain-marie pour arriver à un poids constant.

Le sirop était aussi complètement soluble dans l'alcool chaud, ce qui est conforme au fait général que j'ai observé, à savoir : que lors de l'oxydation des huiles la solubilité dans l'éther diminue la première ; ensuite, c'est la solubilité dans l'éther qui diminue, tandis que la solubilité dans l'alcool augmente — du moins, jusqu'à un certain point. Cette augmentation est due non seulement à l'accroissement de la teneur en acides gras libres de l'huile par suite de l'oxydation, mais encore à la solubilité dans l'alcool des glycérides des oxacides gras.

Comme preuve à l'appui de cette manière de voir, on pourrait citer l'huile de ricin ; toutefois il convient de ne pas perdre de vue que l'acide ricinolique et l'acide ricinisolique, qui renferment tous les deux le troisième atome d'oxygène à l'état d'oxhydryle, appartiennent à une autre classe d'oxacides que ceux qui résultent de la fixation de l'oxygène de l'air par les acides gras non saturés. Ici, l'oxydation débute par l'introduction d'atomes d'oxygène à la place des doubles liaisons ; ce n'est que plus tard que les atomes d'oxygène s'intercalent entre les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène pour former des groupes oxhydryle ou des anhydrides. En fait, l'acide ricinolique et l'acide ricinisolique sont, non pas insolubles, mais peu solubles dans l'éther de pétrole, et cette solubilité est tellement différente qu'elle pourrait même servir de base à un procédé de séparation de ces acides.

Etant insoluble dans l'éther de pétrole, le produit d'oxydation β_1 n'a pu être saponifié à froid. Pour cette raison, ce produit, ainsi que l'huile de coton elle-même et les produits A et B, ont été analysés par une méthode que j'emploie depuis longtemps pour l'analyse des huiles oxydées et que je crois utile de décrire dans ses détails.

2 à 3 grammes de l'huile oxydée sont saponifiés dans une capsule de porcelaine par 10 centimètres cubes d'une solution à 8 $^0/_0$ de soude caustique au bain-marie [1]. L'alcool chassé, le savon est dissous dans l'eau chaude, la solution est introduite dans un entonnoir à robinet, décomposée par l'acide chlorhydrique et, après refroidissement, bien épuisée par l'éther de pétrole et abandonnée à elle-même, jusqu'à ce que les deux couches se soient complètement clarifiées. Les acides gras non volatils se trouvent entièrement dans la couche d'éther de pétrole, et il est inutile d'épuiser de nouveau la couche aqueuse acide par l'éther de pétrole. On laisse écouler la couche aqueuse, on soutire la couche d'éther de pétrole et on a alors les oxacides gras dans l'entonnoir sous forme d'une masse visqueuse, poisseuse, floconneuse ou pulvérulente que l'on lave à l'éther de pétrole.

Si la quantité de ces acides est assez considérable, ils peuvent renfermer encore des acides gras non oxydés. Il convient alors de les dissoudre de nouveau dans la soude ou l'ammoniaque aqueuse, de décomposer la solution par l'acide chlorhydrique, et l'on épuise de nouveau par l'éther de pétrole.

Les extraits éthérés réunis sont évaporés, le résidu est séché jusqu'à poids constant et pesé (I). Il est composé par les acides gras non oxydés et la matière insaponifiable. Ce résidu est dissous dans 25 centimètres cubes d'alcool à 90-95 $^0/_0$ et complètement neutre, la solution est additionnée de phénolphtaléïne et titrée avec une lessive demi-normale jusqu'à coloration rouge persistante. Le résultat du titrage est exprimé en milligrammes KOH pour 1 gramme de l'huile employée.

Le nombre ainsi obtenu, qu'il convient de désigner par le nom d'indice de saponification interne, indique donc le nombre de milligrammes KOH nécessaires pour saturer les acides gras non volatils et non oxydés contenus dans 1 gramme de l'huile examinée.

La solution alcoolique de savon est épuisée par l'éther de pétrole, les extraits sont lavés par l'alcool et évaporés. On obtient ainsi la matière insaponifiable (II) et, par différence (entre I et II) le poids des acides gras non volatils dont le poids moléculaire peut facilement être calculé d'après l'indice de saponification interne.

Les oxacides gras restés dans l'entonnoir à robinet sont dissous dans l'alcool chaud, la solution est évaporée et le résidu est séché jusqu'à poids constant et inciné. La perte de poids représente les oxacides gras (III). Il est facile de voir que la somme de I + III donne l'indice de Hehner.

Le tableau suivant donne les nombres trouvés par cette méthode pour l'huile de coton et ses trois produits d'oxydation, ensuite l'indice d'iode et l'indice d'acide déterminés par la méthode usuelle, de même que l'indice de saponification total, enfin les points de fusion des acides gras.

	Huile de coton	A	B	B'
Indice d'iode	108,8	55,4	46,3	29,1
Indice d'acide	2,2	13,3	13,8	33,4
Indice de saponification total	190,4	223,1	227,5	271,3
Indice de saponification interne	186,9	128,8	128,3	74,4
Indice de Hehner	99,22	85,34	83,62	74,20
Insaponifiable, $^0/_0$	1,10	1,11	1,28	0,72
Acides gras	0,27	20,70	19,43	37,72
Acides gras non volatils	92,85	63,53	62,91	35,76
Poids moléculaires de ceux-ci	278,1	276,2	273,2	269,1
Point de fusion, degrés C.	35 à 36	45 à 46	46	51

(1) La saponification des huiles oxydées est généralement beaucoup plus facile à opérer que celle des huiles non oxydées.

La diminution de l'indice d'iode par suite de l'oxydation était à prévoir, les valeurs libres de l'acide linolique ayant été saturées en partie par des atomes d'oxygène.

Il était également à prévoir qu'une portion de la glycérine serait détruite et que l'indice d'acide monterait en conséquence.

Le fait que l'augmentation de l'indice de saponification total est due à la présence d'acides gras volatils ressort clairement de l'abaissement considérable de l'indice de Hehner.

En concordance avec ce fait, de même qu'avec l'augmentation de la teneur en oxacides gras, l'indice de saponification interne doit rapidement diminuer, les acides gras volatils et les oxacides n'entrant plus en ligne de compte.

Etant donné la faible teneur de l'huile de coton en oxacides gras, la différence entre l'indice de saponification total et l'indice de saponification interne, de même que la faiblesse relative de l'indice Hehner, tendent à montrer que l'huile de coton elle-même renferme déjà une petite quantité d'acides gras volatils. En effet, en saponifiant 10 grammes de l'huile, décomposant la solution de savon par l'acide sulfurique et faisant distiller les 3/4 de la solution filtrée, la portion distillée présentait une acidité qui correspondait à 1,8 c.c. de lessive décinormale.

Supposant que les mêmes acides gras volatils se forment aussi dans l'oxydation de l'huile de coton par le permanganate de potasse, j'ai fait quelques expériences dans cette voie.

10 grammes d'huile de coton ont été saponifiés par une quantité de soude alcoolique représentant 3,5 gr. NaOH. L'alcool complètement chassé, le savon a été dissous dans 500 centimètres cubes d'eau et la solution a été traitée par 10 grammes de permanganate de potasse finement pulvérisé. Le produit de la réaction a été filtré à chaud, la portion filtrée a été refroidie, acidulée par l'acide sulfurique, filtrée de nouveau et soumise à la distillation. La portion distillée, qui constituait environ les 3/4 de la solution et qui sentait fortement l'acide butyrique, a exigé 54,5 c.c. de lessive décinormale pour être neutralisée. La solution neutralisée a été évaporée à siccité et le sel sodique ainsi obtenu a été séché à 100° jusqu'à poids constant. Il contenait 23,78 °/₀ Na, ce qui correspondait à un poids moléculaire de 75, c'est-à-dire situé entre celui de l'acide propionique et celui de l'acide butyrique.

Dans une autre expérience, les acides gras de 10 grammes d'huile de coton ont été isolés, dissous dans 500 centimètres cubes d'eau contenant 3,5 gr. NaOH, et la solution a ensuite été traitée comme dans la précédente expérience. Le rendement en acides gras volatils a été, dans ce cas, beaucoup plus faible ; la portion distillée, qui sentait l'acide butyrique, n'a exigé que 36 centimètres cubes de lessive décinormale. Le sel sodique renfermait 23,45 °/₀ Na, ce qui correspondait au poids moléculaire 76.

L'augmentation de la teneur en matière insaponifiable du produit B n'est qu'apparente, vu que le produit d'oxydation supérieur est représenté par B et B' réunis et que les substances insaponifiables aisément solubles dans l'éther de pétrole se retrouvent en majeure partie dans l'extrait éthéré, ainsi que le montre la faible teneur en matière insaponifiable du produit B'. Au contraire, les nombres obtenus montrent plutôt que — du moins dans les conditions où je me suis placé — *les substances insaponifiables restent complètement intactes lors de l'oxydation des graisses et des huiles et que cette oxydation ne donne pas lieu à la formation de nouvelles substances de même nature.*

En comparant la teneur en oxacides gras des trois produits d'oxydation, il faut également ne pas oublier que la teneur de A doit être comparée à celle de B et celle de B' réunies. Les oxacides de l'huile de coton oxydée sont complètement solubles dans l'éther.

La plupart des indications que l'on trouve dans la littérature sur les poids moléculaires et les points de fusion des acides gras se rapportent aux acides qui renferment encore les substances insaponifiables des corps gras respectifs.

Toutefois, l'erreur qui en résulte peut être négligée dans le cas d'huiles non oxydées. Par contre, il est facile de voir que cette erreur devient d'autant plus grande que l'oxydation est plus avancée. C'est pourquoi les nombres consignés dans le tableau ci-dessus se rapportent aux acides complètement débarrassés des substances insaponifiables. Pour les acides gras de l'huile de coton, le traité de Benedikt et Ulzer (p. 493) donne des nombres qui varient de 275 à 289. Ce dernier nombre doit être beaucoup trop fort déjà pour la seule raison que l'huile de coton se compose essentiellement d'acide oléique (poids moléculaire, 282), d'acide linolique (poids moléculaire, 280) et d'acide palmitique (poids moléculaire, 256). Que, lors de l'oxydation, les poids moléculaires des acides gras non volatils baissent en même temps que leurs points de fusion montent, on le conçoit aisément, étant donné que les acides deviennent de plus en plus pauvres en acide linolique liquide et riches en acide palmitique fondant à 62°. Les nombres de l'avant-dernière série du tableau donné plus haut montrent en même temps qu'il ne se forme pas d'oxacides gras solubles dans l'éther de pétrole lors de l'oxydation de l'huile de coton.

La méthode qui vient d'être décrite est naturellement appropriée en première ligne à l'analyse des huiles oxydées. Elle fournit en particulier un excellent moyen de suivre la marche de la dessiccation d'une huile de lin crue ou cuite. Cependant, cette méthode, comme le montrent les nombres obtenus avec l'huile de coton, peut aussi être employée pour l'analyse des graisses et huiles non oxydées. Comme, en outre, elle peut être combinée à la détermination de l'indice de saponification total, elle offre l'avantage de permettre de déterminer sept constantes sur une seule et même quantité de substance. Exemples :

	Suif de bœuf	Huile d'olive	Graisse de beurre
Indice de saponification total	193,9	188,4	225,9
Indice de saponification interne	193,8	188,1	185,2
Indice Hehner	95,58	95,25	87,60
Matière insaponifiable, °/₀	0,11	0,98	0,24
Acides gras non volatils, °/₀	95,34	94,07	87,22
Oxacides gras, °/₀	0,13	0,18	0,14
Poids moléculaire	275,0	280,1	263,7

Il est très instructif de voir que l'indice de saponification total et l'indice de saponification interne sont presque identiques lorsque, comme c'est le cas du suif et de l'huile d'olive, la teneur en acides gras volatils et oxacides est minime.

Par contre, la teneur élevée en acides gras volatils de la graisse de beurre se traduit par une différence considérable (40,7) entre les deux indices de saponification. En partant de cette différence, on arrive par un simple calcul à l'indice Reichert-Meissel (36,3 pour 5 grammes de graisse). Cet indice élevé est en accord avec le fait connu que, dans la méthode usuelle de dosage, les acides gras volatils ne passent pas entièrement dans la portion distillée.

On commet donc une erreur en calculant pour les acides gras volatils du beurre le poids moléculaire 139 d'après l'indice Hehner moyen de 28,78. Dans le cas présent, le calcul donne le poids moléculaire de 101, si l'on exprime en acides gras les petites quantités d'oxacides gras et admet que la totalité des acides gras volatils se trouvent dans le beurre à l'état de triglycérides. Comme ici les oxacides et la matière insaponifiable peuvent parfaitement être négligés, ma méthode peut encore être considérablement simplifiée pour les besoins de l'analyse courante du beurre. Mais le temps me manque pour faire des recherches dans cette voie.

En la modifiant quelque peu, j'ai pu l'employer pour l'analyse de la graisse de laine et je suis arrivé ainsi à un procédé relativement simple pour doser approximativement la graisse de laine dans des mélanges de corps gras. J'y reviendrai dans une autre publication.

Etant donné que les huiles oxydées constituent dans une certaine mesure un produit intermédiaire entre les corps gras et les résines, il m'a paru intéressant d'étudier aussi la solubilité de la colophane dans l'éther de pétrole. A cet effet, une certaine quantité de colophane réduite en poudre fine a été épuisée complètement par l'éther de pétrole froid. La majeure partie de la résine entre facilement en solution, mais il reste un résidu sous forme de légers flocons. Quatre échantillons de colophane ont fourni ainsi respectivement 0,1, 1,5, 4,1 et 20,1 °/₀ de résidu. La portion insoluble du quatrième échantillon a été isolée en quantité considérable. Séchée à l'air, elle présente une poudre légère et amorphe faiblement colorée en jaune-verdâtre. La solution alcoolique de cette substance a une coloration plus intense que la solution alcoolique de colophane ; mais, à l'état fondu, les deux substances se distinguent à peine. Le résidu est aussi insoluble dans l'éther de pétrole chaud, mais après traitement énergique par les alcalis, il devient partiellement soluble. Les constantes suivantes montrent que le résidu diffère entièrement de la colophane.

	Indice de saponification	Indice d'iode
Colophane	174,7	111,1
Résidu insoluble dans l'éther de pétrole	162,7	47,2

Ces expériences montrent que la composition de la colophane n'est pas aussi simple qu'on l'admet aujourd'hui.

Théorie de la saponification

Par **M. J. Lewkowitch.**

(*The Journal of the Society of chemical industry*, 1898, p. 1107).

La réaction qui a lieu lors de la saponification d'un triglycéride, c'est-à-dire d'un corps gras, est généralement représentée par l'équation suivante :

$$C^3H^5\begin{cases}O.R\\O.R\\O.R\end{cases} + 3M.OH = C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3M.OR$$

où R est le radical de l'acide gras et M un métal monovalent ou l'hydrogène.

Cette équation n'exprime que le résultat final et ne tient aucun compte des transformations chimiques intermédiaires, c'est-à-dire elle ne donne aucune réponse à la question de savoir si le triglycéride est scindé directement en trois molécules d'acide gras et une molécule de glycérine, ou si cette transformation se produit graduellement, le triglycéride passant d'abord à l'état de diglycéride, ensuite à l'état de monoglycéride pour se décomposer finalement dans le sens indiqué plus haut.

Dans le premier cas, la saponification serait une réaction tétramoléculaire (de quatrième ordre), tandis que, dans le second cas, elle serait bimoléculaire (de deuxième ordre), deux produits seulement existant dans chaque phase de la réaction.

Jusqu'en ces derniers temps, c'est la première manière de voir qui prévalait. Mais, l'année dernière, Geitel (1) a montré que la seconde interprétation répondait mieux aux faits connus. Car, si la saponification est une réaction bimoléculaire, la loi de l'action des masses exigerait que l'équation différentielle applicable à cette sorte de transformation chimique, à savoir :

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B - x),$$

(où K est une constante), s'appliquât aussi à chaque phase de la réaction.

Et en effet, Geitel a montré qu'en traitant la triacétine par un acide étendu ou en faisant digérer à froid l'huile de coton avec une proportion moléculaire de potasse alcoolique, les valeurs expérimentales obtenues pour K s'accordaient d'une manière satisfaisante avec celles exigées par la théorie.

J'ai expliqué ailleurs (1) l'importance de cette théorie pour la chimie des graisses et des huiles et les conséquences qui peuvent en être tirées au point de vue de l'analyse. J'ai aussi fait remarquer que j'avais institué quelques expériences sur des corps partiellement saponifiés, expériences dont les résultats étaient, à cette époque, en désaccord avec cette théorie.

Les calculs mathématiques compliqués auxquels se livre Geitel ne diront rien au fabricant de savons ou de bougies qui désire se rendre compte des principes scientifiques qui président à ses opérations techniques. En homme pratique, il préfère certainement à tous ces calculs la démonstration de l'existence, quelque transitoire qu'elle soit, du diglycéride et du monoglycéride.

Pour les besoins de ce travail, je veux me placer dans la position de cet homme pratique qui saponifie les corps gras sur une grande échelle, soit dans une cuve à savon, au moyen d'alcalis caustiques aqueux, soit en cuve ouverte, au moyen de chaux. C'est pourquoi je laisse provisoirement de côté les expériences avec les agents de saponification en solution alcoolique, où la quantité d'alcali employée est insuffisante pour la complète saponification.

Si la nouvelle théorie est exacte, des échantillons prélevés au cours de la saponification en cuve doivent présenter des mélanges de : 1° triglycéride non saponifié ; 2° diglycéride : 3° monoglycéride ; 4° glycérine ; 5° savon (sodique ou calcique) ; 6 alcali libre et 7° eau. L'élimination des quatre dernières substances est relativement facile, mais la séparation des trois premières substances présente de très grandes difficultés, bien que leur solubilité différente dans l'alcool offre un moyen de les séparer approximativement, ainsi que l'a proposé Geitel.

Heureusement, les deux méthodes d'analyse quantitative employées dans la pratique rendent la solution de ce problème possible. C'est notamment la détermination de l'indice d'acétyle qui se prête admirablement à ce but.

Mes expériences ont été effectuées dans chaque cas sur plusieurs livres de corps gras (suif, huiles de graines de coton). La substance a été saponifiée soit par la soude caustique, soit par la chaux, d'une manière simulant exactement les opérations en grand. A certains intervalles, des échantillons ont été prélevés sur la masse en voie de saponification. Ceux-ci ont été traités par des acides minéraux, etc., de façon à obtenir un mélange de corps gras exempt de glycérine, d'alcali et d'eau.

La marche progressive de la saponification a été suivie au moyen de la détermination de l'indice d'acide dans ces échantillons (proportion d'acides gras libres).

Supposons maintenant que nous ayons affaire à la tristéarine pure. Les mélanges ainsi isolés dans chaque cas devraient alors, d'après l'ancienne théorie, être constitués par la tristéarine inaltérée et l'acide stéarique, et l'indice d'acétyle des mélanges devrait être égale à 0 ; tandis que, d'après la nouvelle théorie, les mélanges devraient renfermer différentes proportions de tristéarine, de distéarine et de monostéarine. La détermination de l'indice d'acétyle dans chaque cas donnerait la mesure des proportions respectives de ces trois corps, ainsi qu'il est facile de le voir par le tableau suivant :

Substance	Formule	Indice d'acétyle
Tristéarine	$C^3H^5(OC^{18}H^{35}O)^3$	0,0
Distéarine	$C^3H^5(OH)\ (OC^{18}H^{35}O)^2$	84,2
Monostéarine	$C^3H^5(OH)\ (OH)\ (OC^{18}H^{35}O)$	253,8
Acide stéarique.	$C^{18}H^{36}O^2$	0,0

Si donc, dans mes expériences, le suif et l'huile de coton avaient un certain indice d'acétyle initial, tous les échantillons prélevés au cours de la saponification devraient, d'après l'ancienne théorie, conserver le même indice d'acétyle que les corps gras avaient au début, tandis que, d'après la nouvelle théorie, l'indice d'acétyle devrait augmenter au cours de l'opération pour tomber à zéro à la fin de la saponification. En d'autres termes, si nous prenons les indices d'acide comme abscisses et les indices d'acétyle comme ordonnées, nous obtiendrons, dans le premier cas, une ligne droite, et dans le second, une courbe.

Dans toutes mes expériences, j'ai obtenu des courbes qui répondaient généralement aux exigences de la nouvelle théorie. Dans le cas d'huile de coton saponifiée par la chaux l'indice d'acétyle maximum a été de 58, tandis que l'indice initial n'était que de 12. Avec le suif saponifié par la soude, l'indice d'acétyle a atteint 65, l'indice d'acétyle initial était de 6.

Ces résultats plaident indubitablement en faveur de la nouvelle théorie. La détermination de la proportion de matière grasse insoluble — indice Hehner — après saponification des échantillons acétylés, de même que la détermination des indices de saponification de ceux-ci, ont fourni une nouvelle preuve à l'appui de la même théorie.

Le tableau suivant montre que, bien que l'indice Hehner et l'indice de saponification aient une importance moins décisive que l'indice d'acétyle, ces indices ne pouvaient, d'après l'ancienne théorie, varier que dans des limites très restreintes (95,73 à 100,0 pour l'indice Hehner, 189,1 à 197,5 pour l'indice de saponification) :

N°	Substance	Formule	Indice Hehner	Indice de saponification
1	Tristéarine.	$C^3H^5.\ (OC^{18}H^{35}O)^3$	95,73	189,1
2	Distéarine	$C^3H^5(OH)\ (OC^{18}H^{35}O)^3$	91,02	179,8
3	Monostéarine	$C^3H^5(OH)\ (OH)\ (OC^{18}H^{35}O)$	79,33	156,7
4	Monoacétyledistéarine . . .	$C^3H^5.(O.C^2H^3O)(O.C^{18}H^{35}O)^2$	85,3	255,7
5	Diacétylemonostéarine. . .	$C^3H^5(O.\ C^2H^3O)^2(O.\ C^{18}H^{35}O)$	64,2	380,8
6	Acide stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	100,0	197,5

Or, dans le cas d'huile de coton, dont les indices ne diffèrent pas beaucoup de ceux de la tristéarine pure, les indices obtenus au cours de la saponification ont fourni des courbes qui étaient parallèles aux courbes d'acétyle en ce qui concerne les courbes de saponification, et allaient en sens inverse en ce qui concerne les indices Hehner. Il est évident qu'il n'en pouvait pas être autrement, si les échantillons retirés de la cuve contenaient des diglycérides et des monoglycérides.

Les expériences brièvement mentionnées dans cette note seront décrites en détail dans un autre mémoire, mais quelque incomplètes qu'elles soient, elles ne laissent subsister aucun doute quant à la saponification graduelle des corps gras.

Nouvelle méthode pour déterminer les points de fusion des corps gras

Par MM. **Henry Le Sueur** et **Arthur Crossley**.

(*The Journal of the Society of chemical industry*, 1898, p. 988).

Plusieurs méthodes ont été proposées à différentes époques pour la détermination des points de fusion des graisses et des cires, mais la plupart de ces méthodes prêtent le flanc à diverses objections. L'une des difficultés qui ont conduit différents expérimentateurs à attribuer des points de fusion divergents à une seule et même substance réside dans l'incertitude relativement à la température qui doit être considérée comme le véritable point de fusion. Est-ce la température à laquelle la graisse commence à montrer des signes de liquéfaction, ou la température à laquelle elle devient parfaitement transparente, ou en d'autres termes, complètement fondue ?

Dans le travail chimique, l'économie de temps est un facteur important. Malheureusement toutes les méthodes proposées jusqu'à présent demandent beaucoup de temps et de soin, si l'on veut arriver à des résultats tant soit peu satisfaisants.

La méthode la plus fréquemment employée est peut-être celle qui est en usage général dans la chimie organique et qui est connue sous le nom de la méthode « du tube capillaire ». Dans le cas de graisses et de cires, la grande difficulté qui se présente ici est celle de remplir les capillaires. Si la substance est de nature cireuse et ne peut par conséquent pas être réduite en poudre, il devient nécessaire de faire fondre d'abord la substance, de l'aspirer dans le capillaire et de laisser refroidir ensuite pendant un espace de temps considérable avant d'effectuer la détermination. Abstraction faite du temps exigé par cette opération, il ne faut pas oublier encore que le point de fusion d'une graisse est influencé par la durée du refroidissement auquel elle a été exposée après avoir été une fois fondue. Une difficulté analogue se présente dans le cas du beurre qui a un point de fusion peu élevé. Il n'est pas nécessaire d'énumérer toutes les objections auxquelles les méthodes en usage donnent prise.

Nous avons eu à examiner récemment un grand nombre d'huiles des Indes dont quelques-unes sont solides à la température ordinaire. Comme nous avons éprouvé quelque difficulté à déterminer exactement les points de fusion, nous avons cherché une nouvelle méthode et, nous l'espérons, non sans succès.

La méthode est basée sur le fait que les liquides montrent le phénomène de capillarité tandis que les corps solides ne le montrent pas. La détermination est effectuée de la manière suivante :

Dans un tube à parois minces (long de 75 millimètres et large de 7 millimètres), on introduit un tube capillaire fin ouvert des deux côtés et dont le diamètre ne doit pas excéder trois quarts de millimètre, et une petite quantité de la substance à examiner. Le tout est alors attaché à un thermomètre et placé dans un gobelet contenant de l'eau froide. On chauffe graduellement en agitant continuellement l'eau.

La température à laquelle on voit le liquide monter dans le capillaire représente le point de fusion de la graisse examinée. Pourvu que la substance ait été chauffée lentement — c'est là la seule précaution qu'il soit indispensable d'observer — il n'y a aucune difficulté à noter cette température, car le moment où le liquide monte dans le capillaire est parfaitement appréciable.

Au début, nous avons pensé que le résultat pourrait jusqu'à un certain point dépendre de la position du tube capillaire dans l'éprouvette, soit au centre de la substance, soit le long des parois. Pour vérifier cette supposition, nous avons placé dans une éprouvette trois capillaires, deux le long des parois et le troisième au centre. En chauffant doucement, le liquide est monté dans les trois capillaires pratiquement au même moment et exactement à la même température.

L'exactitude de notre méthode a ensuite été vérifiée en déterminant les points de fusion de différentes substances par la méthode du « tube capillaire » et par la nôtre. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Substances	Points de fusion	
	En tube capillaire	Nouvelle méthode
Orthonitrophénol	45,5 à 46,0	219,0
Dinitrotoluène 1. 2. 4	70,0 à 71,0	46,0
Acide phénylacétique	76,0 à 76,5	71,0
Naphtaline	79,0 à 79,5	76,5
Saligénine	83,5 à 84,0	79,5
Acétanilide	113,0 à 113,5	83,5
Acide salicylique	154,5 à 155,5	113,5
Mannitol	164,5 à 165,0	155,5
Acide camphorique	184,0 à 184,5	165,0
Anhydide camphorique	218,0 à 219,0	184,5

Brièvement résumés, les avantages de la nouvelle méthode sont ceux-ci :

1° Les manipulations et l'appareil sont extrêmement simples, et le temps nécessaire pour effectuer la détermination est réduit au minimum ;

2° Le remplissage du tube capillaire, qui constitue le principal inconvénient de la méthode usuelle est entièrement supprimée ;

3° Le choix de la température à considérer comme point de fusion n'est pas laissé à la discrétion de l'observateur, car il n'existe qu'une seule possibilité, c'est la température à laquelle une portion quelconque de la substance a passé à l'état liquide. Cette exclusion de l'arbitraire a une grande importance, vu qu'elle permet à différents observateurs de donner la même température comme point de fusion d'une seule et même substance. Nous nous en sommes assurés en soumettant trois substances à différents observateurs qui, à l'insu les uns des autres, ont déterminé les points de fusion avec les résultats suivants :

Substances	Observateur A	Observateur B	Observateur C	Observateur D
Beurre	33°	32°,8	33°	33°
Spermaceti	45°	44°,5	44°,5	44°,5
Acide palmitique pur	62°,5	62°,7	62°,5	62°,5

Dans la majorité des cas, le point de fusion des graisses, déterminé par cette méthode, est la température à laquelle la substance devient entièrement liquide, si elle est maintenue pendant un certain temps à cette température. Mais, dans quelques cas, la graisse ne fond complètement que dans une certaine étendue de température, et ici le point de fusion accusé par notre méthode est la température la plus basse à laquelle une partie quelconque de la substance est amenée à l'état liquide. Malgré cela, nous nous proposons de considérer cette température comme le vrai point de fusion.

Huile de pieds de bœuf.

Par **MM. J. H. Coste** et **E. J. Parry.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898).

On ne possède actuellement que très peu de données certaines sur l'huile de pieds de bœuf. Une des causes de cet état des choses réside probablement dans la difficulté qu'on éprouve à se procurer des échantillons satisfaisants de cette huile, ou dans le fait que la plupart des produits du commerce, même ceux supposés purs, sont toujours mélangés d'autres huiles d'origine animale ; on rencontre même souvent des falsifications plus grossières.

L'huile de pieds de bœuf s'obtient en faisant bouillir des pieds de bœuf dans l'eau jusqu'à ce que l'huile monte à la surface. Très souvent des pieds de mouton, de cochon et autres animaux sont bouillis en même temps que les pieds de bœuf, et le mélange d'huiles animales ainsi obtenu se vend sous le nom d'huile de pieds de bœuf, mais sa composition est très variable. On dit que l'huile de pieds de bœuf, qui est d'un prix relativement élevé, est souvent additionnée d'huile d'os, d'huile de lard ou d'huile de poisson.

Appelés fréquemment à examiner des échantillons de cette huile, nous nous en sommes procuré des spécimens de pureté garantie et nous les avons soumis à l'analyse. L'un de ces échantillons (I) provenait d'une fabrique de toute confiance, les deux autres échantillons (II et III) ont été obtenus en faisant bouillir, dans chaque cas, deux pieds de bœuf pendant plusieurs heures. L'huile claire, qui surnageait, a été séparée après refroidissement, filtrée à chaud sur un papier à filtrer sec et chauffée pendant une heure à 100° pour chasser les traces d'humidité. Les échantillons obtenus étaient d'un jaune d'or pâle, possédaient une odeur de graisse de bœuf et laissaient déposer lentement de la stéarine solide.

L'examen physique et chimique de ces échantillons a donné les résultats suivants :

	I	II	III
Densité D $\frac{15°,5}{15°,5}$ C	0,9163	0,9169	0,9174
Elévation de la température par l'addition d'acide sulfurique (vol. égaux) .	51°	58°	56°
Viscosité à 60° (viscosimètre Redwood)	74 sec.	70 sec.	»
» 111° »	»	43 sec.	»
Indice d'iode suivant Hübl	65,2 %	71,1 %	72,4 %
Indice de saponification	18,9 %	19,55	19,74
»	»	19,66	»
Acide libre calculé en acide stéarique (1)	»	trace	0,37
Acide gras insoluble suivant Hehner.	»	95,3	95,5

En jetant un coup d'œil sur ce tableau, on voit que les nombres fournis par les deux échantillons préparés au laboratoire s'accordent beaucoup plus entre eux qu'avec ceux fournis par l'échantillon du commerce.

Les acides gras de ces trois échantillons ont été préparés par la saponification des huiles et examinés après lavage à l'eau chaude et dessication à 100°.

	I	II	III
Densité D $\frac{100°}{100°}$ C.	»	0,8742	0,8800
Indice d'iode	68,4	74,5	75,8
KOH nécessaire pour la neutralisation	19,17 °/₀	20,12 °/₀	20,06
Point de solidification	»	»	26,1
Point de fusion	35°	29°,2	28°,5

Les acides gras étaient blancs, cristallins et presque dépourvus d'odeur.

Nous avons examiné d'autres échantillons plus ou moins authentiques d'huiles de pieds de bœuf. Nous donnons ici quelques résultats analytiques.

	Densité	Elévation de température par H^2SO^4	Indice de saponification	Indice d'iode	Acide oléique libre
1	0,9197	54,0	»	»	»
2	0,9050	27,0	16,82	»	»
3	0,9220	68,5	»	93,5	»
4	0,9220	65,0	17,58	130,4	»
5	0,9179	55,0	17,58	84,5	»
6	0,9174	56,0	»	69,0	»
7	0,9224	54,0	20,80	87,6	5,0
8	0,9201	37,0	18,45	82,9	1,7
9	0,9186	»	19,64	67,6	»
10	0,9177	54,0	20,00	»	»

L'échantillon n° 2 renfermait une quantité considérable de paraffine, comme le montre son faible indice de saponification. Les nᵒˢ 6 et 9 étaient les seuls échantillons à peu près purs. Les autres semblaient contenir d'autres huiles animales avec de l'huile de graines de cotonnier et peut-être de l'huile de lin.

Les acides gras des nᵒˢ 8 et 9 ont donné les nombres suivants.

	D $\frac{100°}{100°}$	KOH nécessaire pour la neutralisation °/₀	Indice d'iode
8.	0,8752	20,60	89,2
9.	0,8717	»	70,0

Tandis que les acides gras des échantillons purs étaient presque blancs, les acides gras des nᵒˢ 8 et 9 présentaient une coloration franchement jaune.

Contribution à l'étude de l'huile de noyaux d'olives, par M. Otto Klein (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 847).

Les données que l'on trouve dans la littérature des corps gras sur l'huile de noyaux d'olives nous dépeignent cette huile comme une substance peu recommandable et dont la présence dans les huiles comestibles doit être évitée avec le plus grand soin. Elle aurait une saveur âpre et amère et, mélangée à l'huile d'olive, déterminerait la décomposition rapide de celle-ci. Elle se distinguerait de l'huile d'olive par sa coloration vert brun foncé et sa facile solubilité dans l'alcool et l'acide acétique glacial, solubilité due à sa teneur élevée en acides libres. Cette opinion défavorable sur l'huile de noyaux d'olives est tellement répandue parmi les producteurs d'huile d'olive, que pendant la mouture des olives, on prend des précautions spéciales pour ne pas moudre en même temps les noyaux.

A première vue, il semble étonnant que deux portions d'un seul et même fruit puissent contenir des huiles tellement différentes au point de vue de leurs propriétés. Mais ce qui est surtout frappant, c'est que les noyaux blancs puissent fournir une huile brun foncé et contenant de grandes quantités d'acides libres, alors que l'huile d'olive fraîche n'en renferme que des proportions insignifiantes.

L'auteur de ce travail s'est attaché à élucider ces contradictions qui sautent aux yeux, et il en a trouvé l'explication dans le mode de fabrication de l'huile d'olive.

Les olives fraîches ou salées sont moulues de façon à éviter l'écrasement des noyaux, la pulpe est mise dans des sacs qui sont placés les uns sur les autres et soumis à la pression de presses plus ou moins fortes. La masse exprimée est jetée de côté sans même qu'on se donne la peine de la tasser.

(1) Redéterminé après 10 mois : II, 0,14 : III, 0,38.

On conçoit aisément que cette masse humide et accessible à l'air soit sujette à une forte oxydation. Déjà au bout de deux ou trois semaines, l'huile qui en est extraite renferme 50 à 60 °/₀ d'acides libres.

Le travail des olives terminé, on revient aux bagasses. On les fait moudre de nouveau, on les soumet à la presse après addition d'eau chaude et on les épure par les dissolvants appropriés. L'huile obtenue soit par pression, soit par extraction des bagasses possède les propriétés que l'on attribue généralement à l'huile de noyaux d'olive. Elle contient de grandes quantités d'acides libres, et est colorée par la chlorophylle et des substances humiques résultant de l'action de l'oxygène sur la pulpe d'olives. Abandonnée à elle-même, elle laisse déposer des oxacides en grande quantité. Elle a une saveur âcre, ce qui n'est pas étonnant étant donné la présence de grandes proportions d'acides libres. L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

Densité	Indice d'iode	Indice de saponification	Acides libres
927,7	71,57-72	190,5	71,11

Il est bien évident que ce produit ne saurait être considéré comme de l'huile de noyau d'olive, attendu que celle-ci n'y entre que pour une part peu considérable.

Au cours de ses recherches sur l'huile d'olive instituées en 1891 à Portalègre (Portugal), l'auteur s'est occupé également de l'huile de noyaux d'olives.

1283 grammes de noyaux, retirés de 45 kilogrammes d'olives fraîches ont fourni par pression à froid 96 grammes d'huile et par pression ultérieure à chaud, encore 50 grammes d'huile. L'année suivante, l'expérience a été répétée, et la bagasse séchée à l'air a été épuisée par l'éther. L'huile obtenue par pression à froid présentait une coloration jaune d'or qui cependant est moins intense que celle de l'huile d'olive. L'huile obtenue par pression à chaud était verdâtre, tandis que l'huile obtenue par extraction était vert foncé. Les huiles obtenues par pression possédaient une saveur agréable rappelant celle de l'huile d'amandes douces, celle obtenue par extraction avait une saveur moins agréable. L'analyse des huiles de noyaux a donné les nombres suivants :

Provenance des olives	Epoque de la préparation	Mode de préparation	Densité	Indice d'iode	Indice de saponification	Acide libre	Acides volatils dans 10 grammes d'huile	Indice de réfraction à 25°
Portalegre		à froid	918,6	86,99	183,8	1,00 °/₀	16,3	1,4685
	1891	à chaud	919,1	87,08	182,7	1,09 »	3,2	1,4682
		à froid	918,8	87,78	183,5	1,61 »	3,7	1,4688
		à chaud	918,9	87,58	182,3	1,78 »	3,4	1,4686
		extraction	919,3	87,08	181,2	30,41 »	4,7	1,4673

La densité, l'indice d'iode et l'acidité sont un peu au-dessus de la moyenne qui caractérise l'huile d'olive, l'indice de saponification un peu au-dessous. Ces différences s'expliquent par le fait que la préparation des matériaux a exigé un temps considérable et que ceux-ci ont subi une légère oxydation.

La détermination de la solubilité dans l'alcool de l'huile de noyaux d'olives a montré que, contrairement à l'assertion de Benedikt, cette huile n'est pas plus soluble dans l'alcool que l'huile d'olive.

L'auteur a aussi cherché à vérifier le bien fondé de l'opinion généralement répandue dans les pays producteurs de l'huile d'olive et qui veut que l'adjonction d'huile de noyaux à l'huile d'olive détermine la corruption rapide de celle-ci. A cet effet, il a préparé en 1891 et 1892 des huiles, soit avec des olives entières, c'est-à-dire avec les chairs et les noyaux des fruits, soit avec la chair seule. L'analyse de ces huiles a donné les nombres suivants :

Variété	Année	Partie du fruit	Densité	Indice d'iode	Acides libres	Acides volatils dans 10 gr. d'huile
Lentisqueira	1891	Chair	917,3	78,83	0,59	3,8
—	1891	Chair et noyaux	917,8	79,95	0,79	5,4
Gallega	1891	Chair	917,0	79,44	0,52	3,6
—	1891	Chair et noyaux	917,9	81,06	0,75	4,2
—	1892	Chair	916,4	78,44	0,81	4,2
—	1892	Chair et noyaux	916,7	79,02	0,53	4,4

Les huiles ont été mises en bouteilles et gardées jusqu'en 1898 à l'abri de la lumière. Au bout de ce temps les produits possédaient encore leur couleur et leur saveur normales. Il n'y avait point de dépôt au fond des bouteilles.

La détermination de l'acidité des six échantillons a donné, comparativement à la première détermination faite en 1891 et 1892, les nombres suivants :

	Acidité					
1891-92.	0,59	0,79	0,52	0,75	0,81	0,53
1898	0,74	1,09	0,77	0,18	1,26	0,61

On voit que l'acidité n'a augmenté que dans une proportion insignifiante.

D'après les expériences de l'auteur, l'huile de noyaux d'olives seule ne se décompose pas plus vite que l'huile d'olive elle-même. Au point de vue de la composition, il n'y a pas de différence entre les

deux huiles, si l'on fait abstraction de l'acide arachidique qui fait défaut dans l'huile de noyaux. Toutefois, les rapports quantitatifs entre les parties constitutives des deux huiles ne sont pas tout à fait les mêmes.

De ses recherches, l'auteur tire les conclusions suivantes :

I. — Les propriétés physiques et chimiques que l'on attribue généralement à l'huile de noyaux d'olives appartiennent à l'huile de bagasse.

II. — L'huile de noyaux est très voisine, par ses propriétés et sa composition, de l'huile d'olive.

III. — Cette huile est aussi stable que l'huile d'olive si elle est conservée dans les mêmes conditions que celle-ci.

IV. — On peut donc l'ajouter sans inconvénient à l'huile d'olive et, par conséquent, moudre les olives avec leurs noyaux.

Sur la composition de l'huile grasse extraite des noix de cèdre, par M. D. Kryloff (*Journal Rousskago physico-chim. Obchtchestra*, 1898, p. 924).

L'huile de noix de cèdre pourrait devenir un important article de commerce étant donné l'abondance des forêts de cèdres dans les districts septentrionaux de la Russie d'Europe et de la Sibérie. Malheureusement, l'exploitation de ces forêts est encore à l'état tout à fait primitif. A l'exposition de Nijni-Novgorod (1896), la fabrique Fedtchenxo et Gridassof ont exposé de l'huile de cèdre, dont un échantillon a servi aux expériences de l'auteur.

L'échantillon examiné présentait un liquide assez épais, transparent, d'un jaune paille doré. La densité à 0° était de 0,9326. A — 20°, l'huile ne se soladifie pas, mais devient plus épaisse.

Le tableau suivant donne les constantes de l'huile de cèdre comparées à celles de quelques autres huiles :

	Indice d'iode	Indice Reichert Meissl	Indice de saponification	Indice d'acide
Huile de lin	158-178	0,95	190-122	0-4-1,1
— cèdre	149,5-150,5	2,0	191,8	1.09
— chanvre	143-144	»	192-194	0,64-482
— tournesol	19,9	0,5	193-194	»
— d'olive	81,6-84,5	1,5	191-193	1,66

On voit que l'huile de cèdre ne diffère pas beaucoup des autres huiles au point de vue de la composition.

Les acides gras retirés de l'huile ont donné un dépôt cristallin qui a été séparé. La masse semi solide a été étendue sur des plaques poreuses et recristallisée ensuite plusieurs fois dans l'alcool. La substance fondait à 63° et a donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^{16}H^{32}O^2$. C'était donc de l'acide palmitique.

Les acides gras liquides, qui se trouvaient dans la portion filtrée, ont été oxydés par le permanganate de potasse, et les oxacides séparés ont été purifiés par l'ébullition en solution alcoolique avec du noir animal et soumis à la cristallisation fractionnée. L'auteur a obtenu ainsi trois fractions :

Fraction I, la plus considérable fondant à 165°, fraction II, fondant de 159 à 161°, et fraction III, la plus petite, fondant à 140°.

La première fraction était constituée par l'acide tétroxystéarique, et la dernière fraction par l'acide dioxystéarique souillé d'acide tétroxystéarique.

Il résulte de ces expériences que l'huile de cèdre se rapproche beaucoup au point de vue de sa composition de l'huile de lin et peut être rangée à côté de celle-ci parmi les huiles siccatives.

Sur l'huile de curcas, par M. Otto Klein (*Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1898, p. 1012.

Cette huile est extraite des graines de Jatropha Curcas qui est beaucoup cultivée dans les colonies portugaises. La production totale du Portugal s'élève à environ 20,000 tonnes. Il existe à Lissabon deux fabriques qui produisent de l'huile de curcas.

Pour étudier les propriétés chimiques et physiques de cette huile, l'auteur s'est servi des échantillons préparés par lui-même, ainsi que des produits fournis par le commerce.

L'huile de curcas présente une faible coloration jaune, avec nuance rouge.

Elle possède une odeur particulière qui ne saurait être confondue avec celle d'aucune autre huile. La détermination des constantes a donné les nombres suivants :

	Pressée à froid	Pressée à chaud	Pressée à froid	Extraite par l'éther	Huile du commerce Pressée à chaud
Densité	921,0	924,0	919,9	920,7	920,8
Indice de réfraction à 25°	1,4686	1,4629	1,4687	1,4687	1,4681
Indice d'iode	109,8	109,1	110,4	109,1	107,9
Indice de saponification.	203,5	203,6	197,5	197,0	198,1
Acides libres	4,96	4,65	0,83	0,57	0,68
Acides volatils	7,10	5,5	»	»	»

Les acides gras de l'huile de curcas ont été isolés, et leurs points de fusion ont été déterminés en tube capillaire. Les deux premiers échantillons ont fourni des acides dont le point de fusion variait de 29°,5 à 30°,5. Point de solidification des mêmes acides, 25,75 à 26°,5.

L'auteur a déterminé la solubilité de l'huile de curcas dans l'alcool et trouvé le nombre 24,12 %. Dans l'acide acétique glacial cette huile est insoluble à froid, mais bien soluble à chaud.

La détermination de la viscosité dans l'appareil Engel, a donné le nombre 9,45 à 20°. L'huile de curcas se place donc à ce point de vue entre l'huile de colza (9,03) et l'huile d'olive (10,3).

Suivant Hiepe (1), l'huile de curcas serait fréquemment employée en Portugal pour falsifier l'huile d'olive. Cette assertion repose évidemment sur une erreur ou sur la généralisation d'un cas isolé. L'auteur qui a eu à examiner des centaines d'échantillons d'huiles portugaises suspectes, n'y a jamais découvert d'huile de curcas. D'ailleurs, cette falsification est invraisemblable déjà pour la seule raison que 10 gouttes d'huile de curcas exercent sur l'organisme le même effet qu'une bonne cuillerée d'huile de ricin.

Pour déceler la présence d'huile de curcas, Hiepe recommande de traiter l'huile suspecte par l'acide azotique et la tournure de cuivre; en présence d'huile de curcas, la masse prend alors une coloration rouge brun. L'auteur a trouvé que cette observation était exacte, mais il ne considère pas cette réaction comme concluante, vu que d'autres huiles donnent des colorations analogues. Les seuls indices sûrs de la présence de l'huile de curcas, ce sont son odeur caractéristique, l'augmentation de la densité, de l'indice d'iode et de l'indice de réfraction.

La composition de l'huile de curcas n'a pas encore été bien établie jusqu'à présent. Pour élucider ce point, l'auteur s'est livré à des expériences étendues, dont il résulte que l'huile de curcas se compose des glycérides des acides palmitique, stéarique, oléique et linolique. Il faut y ajouter peut-être de petites quantités de glycéride myristique. La présence de glycéride ricinolique n'a pu être décelée, de même que celle des glycérides linolénique et isolinolénique.

Extraction de la cholestérine et de la phytostérine des corps gras d'origine végétale et animale, par M. E. v. Raumer (*Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1898, p. 55).

La méthode employée jusqu'à présent pour extraire la cholestérine et la phytostérine d'origine végétale et animale consiste à épuiser par l'éther des savons en solutions aqueuses. Pour arriver à des résultats utilisables, il faut employer, pour chaque détermination, de grandes quantités d'eau, 1 200 à 1 350 centimètres cubes, d'après la méthode A. Bömer. Si l'on fait la détermination sur 6 échantillons à la fois, comme il arrive fréquemment, il faut mettre en œuvre 6 à 8 litres d'éther à la fois ce qui, étant donné l'inflammabilité de l'éther, est évidemment dangereux.

L'auteur a cherché à obvier à cet inconvénient en réduisant la quantité d'éther à employer. Voici sa méthode :

50 grammes du corps gras qu'il s'agit d'examiner sont traités dans un ballon par 100 centimètres cubes de lessive de potasse suivant Meissl. La solution est jetée immédiatement après la saponification dans une capsule de porcelaine, et le ballon est rincé trois fois avec 10 centimètres cubes d'alcool.

La solution est évaporée à siccité, et le résidu est réduit en poudre au moyen d'une spatule de nickel et d'un pistil. Le savon est transvasé encore chaud dans un appareil à extraction Soxhlet et épuisé complètement par l'éther; 50 à 75 centimètres cubes d'éther suffisent pour cette opération.

Après avoir chassé l'éther de l'extrait éthéré, on saponifie le résidu par 10 centimètres cubes de lessive, on évapore à siccité la solution dans une petite capsule avec du sable purifié, le résidu est placé dans une capsule de papier et épuisé pendant deux heures par l'éther dans un petit appareil Soxhlet. L'auteur a employé cette méthode pour le dosage de la phytostérine et de la cholestérine dans l'huile de coton, l'huile de sésame et la graisse de porc. Voici les résultats obtenus :

N°	Substance employée		Cholestérine et phytostérine brutes					Point de fusion de la substance purifiée
			Première extraction		Seconde extraction		Pour 100 grammes de corps gras	
1	Huile de coton . . .	66,8 gr.	12 h.	0,5290	2 h.	0	0,7919	137,5 à 138,0°
2	Huile de sésame . .	50 »	1 h. 1/2	0,6533	»	0,0055	1,3176	»
3	» » . .	50 »	1 h. 1/2	0,6590	»	0,0092	1,3224	»
4	» » . .	50 »	2 h.	0,6573	»	»	1,3146	»
5	» » . .	50 »	2 h.	0,6628	»	»	1,3256	»
6	» » . .	50 »	2 h.	0,6623	»	»	1,3246	»
7	Graisse de porc. . .	50 »	2 h.	0,1088	»	»	0,2176	146,5 à 147°
8	» » . .	50 »	2 h.	0,1014	»	»	0,2030	146,5 à 147°
9	» » . .	50 »	2 h.	»	»	»	»	147,5 à 148°
			Epuisé à froid dans un entonnoir à robinet		Epuisé dans l'appareil Soxhlet			
10	Huile de sésame . .	50 »	1,3510		1,2653			
			(Pour 100 grammes d'huile)					

Ces nombres montrent que la phytostérine et la cholestérine peuvent être extraites des savons secs, soit simplement dans un entonnoir à robinet, soit dans un appareil à extraction, sans employer de grandes quantités d'éther, et qu'une seconde saponification du produit paraît être inutile, la première saponification fournissant des résultats suffisamment exacts.

La phytostérine et la cholestérine brutes ainsi obtenues ont été recristallisées à plusieurs reprises dans l'alcool et isolées à l'état tout à fait pur.

VARIA

Préparation et propriétés des hyponitrites

Par **M. E. Divers**

(*Journal du Collège des sciences de Tokio*, Japon).

Hyponitrite de soude. — On dissout une demi-molécule-gramme de nitrite de soude dans trois fois son poids d'eau, et l'on ajoute graduellement de l'amalgame de sodium (23 grammes de sodium pour 1600 grammes de mercure), dans la proportion de 3 atomes de sodium pour une molécule de nitrite. On maintient le mélange bien froid. Les liquides sont alors transvasés dans une fiole bouchée à l'émeri et agités pendant 10 minutes pour décomposer l'hydroxylamine. Le mercure est séparé du liquide surnageant, qui perd toute son ammoniaque par exposition sur l'acide sulfurique pendant une nuit. On a alors une solution d'hyponitrite de soude, ne renfermant comme impureté que de l'hydrate de soude. On filtre cette solution et on l'abandonne sur l'acide sulfurique, à la température de 25°-30° C., dans un exsiccateur à vide. Le sel se dépose en petits cristaux durs que l'on peut séparer de la solution de soude caustique par filtration dans un creuset de Gooch ; on lave ces cristaux à l'alcool absolu et on les sèche dans le vide.

Le sel anhydre ainsi obtenu est parfaitement stable à l'air ; mais le sel hydraté se décompose facilement. Ce sel anhydre fond à 300°C. environ, puis se décompose en donnant de l'azote, de la soude et un peu de nitrite ; il n'est pas décomposé par l'acide carbonique. La solution fait effervescence par les acides, comme un carbonate, en dégageant de l'oxyde nitreux ; à l'ébullition, on obtient de la soude caustique et il se dégage également de l'oxyde nitreux.

Hyponitrite de potasse — On le prépare comme l'hyponitrite de soude en employant un amalgame composé de 39 grammes de potassium et 2800 grammes de mercure. Toutefois, la séparation finale de l'hyponitrite d'avec la potasse caustique est moins satisfaisante que dans le cas du sel de sodium.

Le sel de potasse est stable lorsqu'il est anhydre ; le sel hydraté est moins stable que le sel hydraté de sodium.

Hyponitrite d'argent.— La solution d'hyponitrite de soude et de soude caustique, obtenue comme nous l'avons vu plus haut, est diluée et mélangée avec 13 grammes de sulfate d'argent dissous dans 3 litres d'eau. On agite vigoureusement le mélange. L'hyponitrite d'argent se dépose; on décante la liqueur surnageante, et l'on ajoute une nouvelle quantité de sulfate d'argent, jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanant d'oxyde d'argent. Le tout est alors bien mélangé ; on laisse déposer le précipité, on le lave par décantation, puis avec de l'acide sulfurique à 0,3 °/₀ tant qu'il reste de l'alcali libre. On le lave alors à fond avee de l'eau. on le recueille sur un filtre et on le sèche à l'abri de la lumière.

Le sel pur est d'un jaune vif, parfaitement stable à 100°C., légèrement plus soluble dans l'eau que le chlorure d'argent, soluble dans l'acide sulfurique ou nitrique très dilué, mais réprécipitable par neutralisation de l'acide. Il est facilement soluble dans l'ammoniaque faible et dans les solutions d'acide hyponitreux ou d'hyponitrites alcalins. Il est oxydé par l'acide nitrique fort et décomposé immédiatement par l'acide sulfurique concentré. Le sel humide se décompose lentement à l'air, surtout lorsqu'il est exposé à la lumière.

Acide hyponitreux. — On le prépare en faisant agir sur l'hyponitrite d'argent une quantité équivalente d'acide chlorydrique dilué. On peut l'obtenir en cristaux très déliquescents. Ses solutions sont acides au tournesol, décomposent le carbonate d'argent, sont oxydées par l'acide nitreux et les oxydants plus énergiques, et se décomposent spontanément en donnant de l'oxyde nitreux et de l'eau.

On peut le doser gravimétriquement par précipitation à l'état de sel d'argent, ou volumétriquement (lorsqu'il est exempt d'autres substances), par le permanganate qui le transforme en acide nitrique.

Hyponitrites de baryum, strontium et calcium. — On les obtient en précipitant les chlorures de ces métaux par l'hyponitrite de soude. Le sel de calcium s'obtient le plus facilement, et il est très stable.

Hyponitrique mercurique. — On l'obtient en précipitant le nitrate mercurique par l'hyponitrite de soude. C'est un précipité floconneux de couleur crème. Il se décompose spontanément en sel mercureux et en oxyde nitrique, montrant ainsi une grande analogie avec l'oxalate ferrique, qui se décompose en sel ferreux et acide carbonique.

Hyponitrite mercureux. — On l'obtient par l'action de l'hyponitrite de soude sur le nitrate mercureux. C'est une poudre jaune clair, noircissant par les alcalis. Il est assez stable, mais sensible à la lumière.

Hyponitrite d'oxyde cuivrique. — Sa formule est Cu(OH)AzO. C'est un précipité vert, très stable, décomposable par l'hydrate de soude. L'hyponitrite cuivreux n'existe pas.

Hyponitrite de plomb. — Sel jaune soufre, soluble dans l'acide nitrique dilué, décomposable par la soude caustique.

Hyponitrite acide d'ammoniaque. — Sel extrêmement instable, déjà décrit par Hantzsch et Kaufmann.

Hyponitrite d'éthyle. — Corps très explosif, non saponifiable par la potasse caustique. A l'état humide, il se décompose en hydrogène, alcool et aldéhyde. L'hyponitrite de benzyle se comporte de la même façon.

Constitution des hyponitrites. — La densité de vapeur de l'hyponitrite d'éthyle, les déterminations du point de congélation des solutions du sel de soude, enfin les caractères chimiques généraux des hyponitrites concordent à indiquer $(HOAz)^2$ comme étant la formule moléculaire de l'acide hyponitreux. L'auteur fait remarquer l'analogie qui existe entre le groupe Az : Az et le groupe CO dans la constitution respective des hyponitrites et des carbonates.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 mai. — Sur une mesure absolue du temps déduite des lois de l'attraction universelle. Note de M. G. Lippmann.

— Caractères anatomiques et physiologiques des plantes rendues artificiellement alpines par l'alternance des températures extrêmes. Note de M. G. Bonnier.

— M. Prillieux est nommé membre de la section de botanique en remplacement de feu M. Naudin, décédé, par 54 voix contre 1 attribuée à M. Maxime Cornu et 1 à M. Zeiller.

— M. Lippmann fait hommage des leçons qu'il a professées à la Sorbonne sur les Unités électriques absolues.

— Sur diverses circonstances qui modifient les images réfléchies par le bain de mercure et sur la transmission à travers le sol des trépidations produites à sa surface. Note de M. Bigourdan.

— Sur les réseaux qui correspondent au cas où la suite de Laplace est limitée dans un sens. Note de M. Guichard.

— Les groupes d'ordre p^2q^2, p étant un nombre premier plus grand que le nombre premier q. Note de M. Le Vavasseur.

— Sur la capacité électrique des corps mauvais conducteurs. Note de MM. Borgmann et Petrovski.

— Sur une source intense de lumière monochromatique. Note de MM. Fabry et Perot.

Cette source est l'*arc au mercure dans le vide* découvert par M. Arons.

— Sur le rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène. Note de M. A. Leduc.

Ce rapport serait égal à 15,878. C'est la troisième valeur attribuée par M. Leduc. Il l'a d'abord trouvé égal à 15,88 (Synthèse de l'eau), puis à 15,868 (au moyen des densités de l'hydrogène, de l'oxygène et du mélange tonnant). Et enfin celui que nous venons de citer est déduit de la dernière méthode, mais dans laquelle on a adopté une augmentation de pression égale à 0,15 mm. pour une température de 0° et un volume constant.

— Sur l'augmentation de pression produite par un mélange de deux gaz et sur la compressibilité du mélange. Note de M. D. Berthelot.

— Recherches sur la séparation de traces de brome existant dans les chlorures Note de M. Baubigny.

Si l'on traite à froid un poids notable de chlorure mis en solution saturée ou presque, et très riche en sulfate de cuivre, par le permanganate (1/10 du poids environ du chlorure), on peut en retirer la totalité du brome que le chlorure contenait sous forme de bromure, mais en même temps il y a mise en liberté de traces de chlore que l'on élimine comme cela a été dit dans une précédente note.

— Sur les impuretés de l'aluminium. Note de M. A. Minet.

Bien que l'on soit arrivé à obtenir l'aluminium dans un assez grand état de pureté, cependant il contient encore des traces de silicium et de fer. Ce dernier métal existe encore en assez grande quantité et pour l'éliminer complètement il faut rendre les cuves, dont les parois le fournissent, inattaquables. A cet effet, on place la cuve en déviation sur la cathode par une résistance R, calculée de façon qu'il ne passe par la cuve que le 5/100 du courant total; grâce à cet artifice, les parois intérieures de la cuve sont recouvertes d'une couche infiniment faible d'aluminium qui la garantit de toute corrosion.

— Sur le phosphure de magnésium. Note de M. Gautier.

L'auteur de cette note prétend avoir découvert un procédé nouveau de préparation du phosphure de magnésium. Il n'avait qu'à ouvrir un traité de pharmacie ou de thérapeutique et lire l'article phosphure de zinc ; il aurait vu que le procédé qu'il donne comme nouveau était connu avant lui. Du reste, ce procédé ne fournit jamais un produit de composition constante car il y a toujours du métal inattaqué et un excès de phosphore. Quoi qu'il en soit, l'auteur attribue la formule P^2Mg^3 à son phosphure.

— Sur la flamme de l'hydrogène. Note de MM. Schlagdenhauffen et Pagel.

La flamme de l'hydrogène pur ou impur devient subitement bleu violacé, quand on l'écrase par un corps froid, verre ou porcelaine, dans diverses conditions expérimentales. Cette coloration est due, non pas à la présence de l'hydrogène sulfuré, comme l'avait pensé Salet, mais à celle de l'hydrogène sélénié.

— Hydrogénation de l'acétylène en présence du nickel. Note de MM. Sabatier et Senderens.

Le nickel pulvérulent résultant de la réduction de son oxyde est réduit à froid par l'acétylène, la même réaction se produit à une température peu élevée avec le fer, le cobalt et le cuivre réduits.

— Sur les dextrines de saccharification. Note de M. P. Petit.

Dans la saccharification de l'amidon par l'amylase à 70°, il se forme une dextrine définie $(C^6H^{10}O^5)^3$, ayant un pouvoir réducteur de 18 % en maltose et capable de fournir un composé barytique également défini. Par la même méthode appliquée à divers moûts on obtient des dextrines à poids moléculaires différents. Le *Penicillum glaucum*, l'*Aspergillus niger* et la levure même fournissent des diastases capables de saccharifier partiellement les dextrines.

— Procédé pour la mesure rapide de la dimension de petits objets indépendamment de leur distance. Application à la pupillométrie et à la laryngométrie. Illusion due au sens musculaire dans l'appréciation de la grandeur des objets. Note de M. Guilloz.

— Physiologie pathologique de la grossesse. Note de MM. Charrin et Guillemonat.

Que dirait-on d'un ingénieur qui, avec la même quantité de charbon, voudrait obtenir le même travail avec la même chaudière, commandant, d'une part, une seule machine et, d'autre part, deux machines de même force que celle qui est seule. On dirait qu'il se trompe ; car, ou bien la quantité de charbon brûlée serait capable de donner un travail maximum dans les deux cas et alors la machine

seule s'userait rapidement, ou la quantité serait juste suffisante pour faire marcher cette dernière, et alors les deux machines accouplées ne donneraient qu'un travail insuffisant. Eh bien, c'est dans des conditions pareilles que les auteurs de la présente note ont expérimenté pour étudier la physiologie et la pathologie de la grossesse. Il ont donné la même nourriture, et encore une nourriture insuffisante, absolument minéralisée et *exempte d'azote* à des cobayes femelles gravidées et non gravidées, et ils ont trouvé que celles qui étaient gravidées urinaient moins, excrétaient moins d'urée et maigrissaient plus rapidement que les autres. Des résultats ainsi obtenus ils tirent des conclusions sur la physiologie et la pathologie de la grossesse. C'est vraiment aller un peu vite en besogne.

— De l'influence de la congélation sur le développement de l'œuf de poule. Note de M. Rabaud.

— Quelques mots sur l'*Hæmenteria* (Clepsine) *costata* de Müller. Note de M. Kowalevsky.

— Sur l'existence d'une faune arctique dans la Charente à l'époque quaternaire. Note de MM. Boule et Chauvet.

— Nouvelles recherches au puits de Padirac. Note de MM. A. Viré et Giraud.

— Sur l'ascension du *Balaschoff*, exécutée le 24 marc 1899. Note de M. Le Cadet.

— M. Bloch adresse une réclamation de priorité, au sujet d'une lunette télémétrique, présentée à l'Académie par M. le colonel Humbert.

— M. Foveau de Courmelles adresse une note relative à un nouvel alliage de platine obtenu électrolytiquement.

— M. G. Quesneville adresse une note relative à l'existence de deux phénomènes de diffraction du même ordre de grandeur dans les réseaux.

— M. Basile de Balassuy adresse une note relative à l'étincelle donnée par la bobine de Rhumkorff.

— M. Delemay adresse une note relative à la théorie du siphon.

Que de notes qui n'ont pas été insérées, et qu'on ne fait que mentionner ! Bientôt les comptes-rendus ne seront plus qu'un répertoire de titres des notes que l'on aura communiquées.

Séance du 15 mai. — L'élection de M. Prillieux est approuvée par le Président de la République.

— Application à titre d'essai de la division décimale du cercle à la pratique de la navigation. Note de M. Guyou.

— Effets de l'auto-excitation du cœur par l'extra-courant du petit signal électromagnétique employé à l'inscription des mouvements des valvules cardiaques. Note de M. Chauveau.

— Rapport sur un mémoire de M. Jean Mascart, intitulé « Constitution de l'anneau des petites planètes, probabilité des coïncidences », par M. Appell.

— M. Le Ministre de l'Instruction publique adresse une lettre relative au projet de revision de la mesure de l'arc du méridien de Quito.

— M. Berthelot fait hommage de son ouvrage intitulé : « Station de chimie végétale de Meudon » (1883-1899). Chimie végétale et agricole.

— A signaler parmi les pièces de la correspondance « Les Patriarches de l'agriculture » en langue russe, par M. Klinguen.

— Nouveaux éléments de l'orbite de la planète EL (Coggia, 31 mars 1899).

— Sur la représentation d'une branche uniforme de fonction analytique. Note de M. Mittag-Leffler,

— Sur le calcul des formules contenant des fonctions arbitraires. Note de M. J. Beudon.

— Défaut de généralité de la polarisation fictive des diélectriques. Note de M. Pellat.

— Sur l'alimentation des tubes de M. Michelson par diverses sources électriques. Note de MM. Perot et Fabry.

— A propos de la gaine lumineuse électrolytique. Note de M. Lagrange.

— Sur la substitution de l'action magnétique à l'action mécanique du trembleur, pour rompre directement les chaines de la limaille dans les cohéreurs. Note de M. Tommasina.

— Transmission de la lumière dans les milieux troubles. Note de M. Compan.

— Sur le calcul de la compressibilité d'un mélange gazeux d'après celle de ses éléments. Note de M. D. Berthelot.

— Sur une nouvelle préparation et quelques nouvelles propriétés du pentabromure de tungstène. Note de M. Defacqz.

Ce pentabromure a été obtenu par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur le tungstène métallique.

— Sur les sels mixtes halogénés de plomb. Note de M. Thomas.

Chlorobromures. — On les obtient : 1° Par l'action des hydracides sur les sels halogénés de plomb; 2° Dissolution du chlorure de plomb dans une solution de bromure ou inversement; 3° Action des chlorures et bromures alcalins sur les bromure et chlorure de plomb ; 4° Action du brome sur les chloroiodures.

La première méthode ne donne pas de bons résultats, la seconde ne lui est pas supérieure.

Avec la troisième, on obtient un sel mixte qui paraît bien défini. En partant des proportions suivantes on peut facilement obtenir un composé de formule $3PbCl^2PbBr^2$. On prend $PbCl^2$ — 5 grammes KBr 1 — H^2O 250 grammes. En opérant avec des solutions plus riches en chlorure on n'obtient pas de sels mixtes. Les bromoiodures s'obtiennent de la même manière que les chlorobromures. En dissolvant jusqu'à saturation de l'iodure de plomb dans une solution chaude de bromure de plomb on obtient par refroidissement des cristaux répondant à la formule : $3PbBr^2PbI^2$.

— Séparation et dosage de traces de brome en présence d'un très grand excès de chlore, par M Baubigny.

— Dans cette note, l'auteur distille le mélange avec du permanganate en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, 1/10 de centimètre cube pour quelques milligrammes de brome. Le distillatum est ensuite traité de manière à doser le brome ou à le mettre en évidence par les méthodes connues.

— Sur l'activité du manganèse par rapport à la phosphorescence du sulfure de strontium. Note de M. Mourelo.

Le carbonate de manganèse, comme le sous-nitrate de bismuth, communique au sulfure de strontium une fluorescence verte et très claire après que le mélange a été soumis à l'action de la chaleur au rouge vif pendant trois heures.

— Sur les pectines. Note de M. Bourquelot.

Cinq pectines ont été préparées sans l'intervention d'acide ou d'alcali. Les matières premières, après épuisement par l'alcool bouillant, ont été simplement traitées à l'autoclave (108°-110°) par de l'eau; après quoi la solution aqueuse a été précipitée par l'alcool, puis le précipité de pectine a été purifié en suivant les méthodes connues. Elles possédaient les propriétés attribuées par Braconnot, et leur solution aqueuse était coagulée par la potasse. Ces pectines agissaient sur la lumière polarisée, elles étaient dextrogyres, et leur pouvoir rotatoire variait avec chacune d'elles. Elles sont hydrolysées par la pectinase du malt d'orge. Le coagulum obtenu par la pectase est aussi hydrolysé. Il semble donc que les pectines sont dans le groupe des hydrates de carbone ce que sont les albuminoïdes dans le groupe des matières azotées.

— Action de la toluylènediamine sur les globules rouges. Note de MM. Lapicque et Vast.

La toluylènediamine transforme l'hémoglobine en méthémoglobine (cette propriété appartient à toutes les amines et à presque tous les dérivés aromatiques). Elle rend les globules plus vulnérables pour les solutions hypoisotoniques (Nous avons remarqué un fait analogue pour le salicylate de sodium et l'acide salicylique ; nous l'avons déjà indiqué dans le *Moniteur*).

— Sur le galvanotropisme des infusoires ciliés. Note de M. Mouton.

— Sur les formes de conservation et de reproduction du *black-rot*. Note de M. Perraud.

— Le botrytis cinerea et la maladie de la Toile. Note de M. Beauverie.

— Sur la germination du *Neottia Nidus Avis*.

— Sur une tachylyte du fond de l'Atlantique Nord. Note de M. Ternier.

— M. Spalinowski adresse une note relative à quelques « phobies » pathologiques.

Séance du 23 mai. — M. Le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie le rapport resté inédit, lu par Poisson, le 4 juillet 1831, sur le mémoire d'Evariste Galois relatif à la théorie des équations algébriques.

— Sur la déformation des surfaces générales du second degré. Note de M. G. Darboux.

— Sur de nouvelles combinaisons du camphre avec les aldéhydes. Note de M. Haller.

Si l'on fait réagir le camphre sodé sur les aldéhydes, on obtient des combinaisons cristallines qui prennent naissance d'après l'équation :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHNa\\ |\\ CO\end{array}\right. + R\,.\,CHO = NaOH + C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH - R\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Avec la métaméthoxybenzaldéhyde, on obtient le métaméthoxybenzylidène-camphre,

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CHC^6H^4OCH^3\\ |\qquad\quad (1)\quad\ (3)\\ CO\end{array}\right.$$

qui se prépare en traitant 50 gr. de camphre dissous dans l'éther absolu par 7 gr. de sodium en fil et en chauffant jusqu'au moment où on n'observe plus d'attaque du métal. On ajoute alors 100 grammes d'aldéhyde métaméthoxybenzoïque, la liqueur s'échauffe. On traite par l'eau, on décante, on évapore pour chasser l'éther et l'excès de camphre et on rectifie le résidu dans le vide. On recueille à part ce qui distille entre 140-208°, on obtient une huile qui se prend en masse. On sèche entre des doubles de papier, on fait cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Ce corps donne des houppes blanches, fond à 52°. Par l'amalgame de sodium il produit du métaméthoxybenzylcamphre, liquide bouillant à 205°-206°.

On obtient d'une manière analogue le paraméthoxybenzylidènecamphre ou anisalcamphre. Point de fusion 125°. Avec l'amalgame de sodium, il donne l'anisylcamphre P.F = 71°.

Avec le pipéronal on obtient le pipéronylidènecamphre fusible à 159°,5. Réduit par l'amalgame de sodium, il donne naissance à du pipéronylcamphre fusible à 70°. Dans la réaction il se forme du pipéronylate de pipéronyle, point de fusion 97°.

— Sur les surfaces isothermiques et la déformation du paraboloïde. Note de M. Thybaut.

— Sur la déformation de certaines surfaces liées aux surfaces du second degré. Note de M. Tzitzeica.

— Sur le développement d'une branche uniforme de fonction analytique. Note de M. P. Painlevé.

— Sur le calcul des séries de Taylor à rayon de convergence nul. Note de M. Borel.

— Sur le calcul de l'effort maximum disponible à la barre d'attelage d'un tracteur. Note de M. Petot.

— Sur l'attaque des silicates par le gaz sulfhydrique. Note de M. Didier.

A température élevée, 1 400° environ, le gaz sulfhydrique décompose les silicates en donnant du sulfure, il se produit en même temps des réactions secondaires telles que production d'un peu d'acide sulfurique, de silicium et de composés siliciformiques ou autres.

— Sur l'acide diisoamylacétique. Note de M. Fournier.

Cet acide a été obtenu au moyen de l'acide isoamylmalonique ou de l'isoamylmalonate d'éthyle, que l'on transforme en diisoamylate d'éthyle au moyen du bromure d'isoamyle. Le diisomalonate d'éthyle bout à 278-280°, sa densité est 0,993 à + 20. Saponifié, il donne l'acide diisoamylmalonique en lamelles fusibles à 147-148° qui, chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, perd CO^2 et donne l'acide diisoamylacétique. Celui-ci est en aiguilles blanches, fusibles à 46-47° ; son amide fond à 115°.

— Fluor dans quelques eaux minérales. Eaux fluorées. Note de M. Ch. Lepierre.

M. Parmentier avait prétendu que la présence de composés fluorés dans les eaux minérales était

exceptionnelle. Cependant, on retrouve ce métalloïde dans un grand nombre d'eaux, entre autres celle de Gerèz (nord du Portugal), dont la minéralisation est assez faible (0,296 gr. à 0,310 gr.) et qui contient pourtant 10 à 12 milligrammes de fluor combiné.

— Sur la genèse des minerais de fer de la région lorraine. Note de M. P. Villain.

— Sur un champignon parasite dans les affections cancéreuses. Note de M. Chevalier.

— M. Arnaudeau adresse une note relative à une pièce qu'il propose d'ajouter au peson pour en simplifier la gradation.

— M. Ducretet adresse une note relative à la construction des radioconducteurs à limaille et à billes d'acier.

— M. Porter adresse un mémoire « Sur la résolution de l'équation générale du cinquième degré.

Séance du 29 mai. — Sur les surfaces isothermiques. Note de M. G. Darboux.

— Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. Note de M. Vallier.

— Sur les réseaux cycliques qui contiennent un système géodésique. Note de M. Guichard.

— Sur les séries de Dirichlet. Note de M. Lerch.

— Sur la polarisation vraie des diélectiques placés dans un champ électrique. Note de M. H. Pellat.

— Sur la mesure en longueurs d'onde des dimensions d'un cube de quartz, de 4 centimètres de côté. Note de MM. Fabry et Macé de Lépinay.

— Polymérisation des vapeurs anormales ; peroxyde d'azote et acide acétique. Note de M. Leduc.

— Points de Bravais et pôles. Note de M. Q. Lefèbvre.

— Sur le dosage du phosphure d'hydrogène dans les mélanges gazeux. Note de M. Joannis.

Il résulte de cette note que le sulfate de cuivre ne peut être employé pour doser le phosphure d'hydrogène dans les mélanges gazeux qu'en l'absence des gaz absorbables par les sels cuivreux, et que, dans ces cas, l'on doit employer dès le début une dose suffisante de réactif, plus de 2 molécules de sulfate pour une de phosphure (1 centimètre cube de solution saturée pour 10 centimètres cubes de gaz).

— Séparation et dosage de traces de chlore en présence d'un grand excès de bromure. Note de M. Baubigny.

Cette séparation se fait au moyen du permanganate de potassium et du sulfate de cuivre, suivant l'équation :

$$24KBr + 8MnO^4K + 21(CuSO^4.5H^2O) = 12Br^2 + 5(CuSO^4 + 3CuO(OH^2) + 16K^2SO^4 + (Mn^4H^{10}O^3)^2Cu + 87H^2O.$$

Il en résulte que pour 6 grammes de bromure de potassium, par exemple, il faut en nombres ronds : 2,65 gr. de MnO^4K et 11 grammes de $CuSO^4 + 5H^2O$. Mais il faut au moins 7 à 8 grammes de $CuSO^4 + 5H^2O$ et 0,35 de MnO^4K par 50 centimètres cubes de liquide pour que l'oxydation totale de petites quantités de bromure s'achève rapidement. Pour un poids de 6 grammes de bromure de potassium en solution dans un volume qu'on ramènera finalement à 50 centimètres cubes, on est ainsi amené à prendre 18 grammes (11 + 7) de $CuSO^4 + 5H^2O$ et 3 grammes (2,65 + 0,35) de MnO^4k.

— Propriétés de quelques sels halogénés de plomb. Note de M. Thomas.

Il résulte de cette note que les différentes compositions que l'on a attribuées aux sels halogénés mixtes de plomb sont dues à une dissociation de ces sels.

— Sur la séparation quantitative du cérium. Note de MM. Wyrouboff et Verneuil.

Si le mélange des oxydes renferme plus de 50 % de Ce^3O^4 il n'est plus attaquable par AzO^3H ; il se dissout facilement, au contraire, lorsqu'on ajoute à l'acide nitrique de l'eau oxygénée, par petites portions (l'eau oxygénée peut contenir de l'acide sulfurique mais doit être rigoureusement exempte d'acide phosphorique). La solution concentrée des nitrates est précipitée par l'ammoniaque et l'eau oxygénée. On évapore au bain-marie, et l'on chauffe à feu nu jusqu'à commencement de volatilisation du nitrate d'ammonium. On dissout dans l'acide nitrique, on évapore à petit feu jusqu'à consistance sirupeuse, mais non jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs acides. On dissout dans l'eau (150 centimètres cubes pour 0,5 gr. d'oxyde), on fait bouillir, on ajoute 1 centimètre cube d'une solution à 5 % de sulfate d'ammoniaque. Le précipité qui se forme immédiatement est filtré, lavé et calciné au blanc, car ce n'est que vers 1500° qu'il abandonne complètement son acide sulfurique. Si l'opération a été bien conduite, il renferme 90 % du cérium total à l'état parfaitement pur. La liqueur filtrée est additionnée à chaud de 0,05 gr. de persulfate d'ammoniaque et de 1 centimètre cube d'acétate de sodium à 50 %. On fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse, on filtre, on lave, on calcine à haute température. On a ainsi le reste du cérium toujours de couleur un peu chamois, car il entraîne quelques centièmes de son poids des autres terres. La liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, doit donner un précipité blanc ou presque blanc.

S'il y a moins de 50 % de cérium dans le mélange, l'opération se simplifie un peu. On traite les oxydes par l'acide azotique à chaud, on évapore à sirop et l'on continue comme ci-dessus.

Enfin, s'il y a très peu de cérium (10 à 15 %), ce qu'on reconnait sans peine par la facilité avec laquelle le mélange se dissout dans l'acide nitrique, on peut se dispenser de la première partie de l'opération et traiter directement la solution nitrique par quelques centigrammes de persulfate et un peu d'acétate de sodium.

— Figures de corrosion révélant la structure énantiomorphe des benzylidène-camphres droit et gauche (loi de Pasteur). Note de M. Minguin.

— Combinaisons mixtes de la phénylhydrazine et d'une autre base organique avec les sels métalliques. Note de M. Moitessier.

En mélangeant 3 molécules d'aniline à 1 molécule de phénylhydrazine-iodure de zinc en solution alcoolique saturée et en refroidissant à 20° on obtient des aiguilles fusibles à 180° et répondant à la formule $ZnI^2C^6H^5AzH^2 2C^6H^5Az^2H^3$. On obtient d'une manière analogue le sel $ZnBr^2,3C^6H^5AzH^2,2C^6H^5Az^2H^3$.

Avec le sulfate de nickel il se forme le composé $SO^4Ni,C^6H^5AzH^2,2C^6H^5Az^2H^3 + 2H^2O$.

L'azotate de cadmium donne le corps $2Az^2O^6Cd,3C^6H^5AzH^2,5C^6H^5Az^2H^3$.

Avec les α et β-naphtylamines et l'iodure de zinc et de phénylhydrazine, on obtient des combinaisons semblables à celles d'aniline.

— Etude de quelques dérivés oxyméthyléniques des éthers cyanacétiques. Note de M. G. DE BOLLEMONT.

On obtient ces dérivés en faisant réagir les éthers formiques sur l'éther cyanacétique sodé. Avec la formation d'amyle, on obtient un composé sodique dont on n'a pu isoler l'éther libre. Cependant, on a pu préparer un dérivé barytique

$$\left(C{=}CHO \begin{cases} Az \\ CO^2C^5H^{11} \end{cases}\right)^2 Ba,$$

et un sel argento-barytique en traitant le composé barytique par l'azotate d'argent; il répond à la formule :

$$\left(C{=}CHOAg \begin{cases} CAz \\ CO^2C^5H^{11} \end{cases}\right) Ba.$$

Avec l'éther orthoformique, on obtient des oxyméthylènecyanacétates. Aussi, avec le cyanacétate d'amyle, l'éther orthoformique et l'acide acétique, il se produit l'éthoxyméthylènecyanacétate d'amyle :

$$C{=}CHO.\,C^2H^5 \begin{cases} CAz \\ CO^2C^5H^{11} \end{cases}$$

distillant à 211°. On prépare de même l'éthoxyméthylènecyanacétate d'éthyle, fusible à 52° et l'éthoxyméthylènecyanacétate de méthyle, fusible à 34° C.

Par l'action de l'orthoformate de méthyle sur les éthers cyaniques, on obtient des dérivés méthoxyméthyléniques. Le méthoxyméthylènecyanacétate de méthyle fond à 88° C., le dérivé éthylique fond à 99°.

— Centrosome et fécondation. Note de M. LE DANTEC.

— Sur les variations et les groupements spécifiques de Péripates américains. Note de M. BOUVIER.

— Asphyxie spontanée et production d'alcool dans les tissus profonds des tiges ligneuses poussant dans les conditions naturelles. Note de M. DEVAUX.

— Le *Guidroa*, arbre à caoutchouc de Madagascar. Note de M. JUMELLE.

— Sur le parasitisme du *Ximenia Americana*. Note de M. ED. HECKEL.

— Sur les rhyolites à ægyrine et riebeckite du pays des Somalis. Note de M. A. LACROIX.

— Sur les roches éruptives du Cap-blanc (Algérie). Note de MM. DUPARC et RITTER.

— Sur l'existence, dans le sang des animaux, d'une substance empêchant l'action de la présure sur le lait. Note de M. BRIOT.

— M. FOVEAU DE COURMELLES adresse une note ayant pour titre : Production électrolytique d'un nouvel alliage de platine.

— M. DEZAVELLE adresse une note sur un appareil destiné à éviter les accidents produits par les chocs de locomotives.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 10 mai 1899

En ouvrant la séance, M. Albert Scheurer prononce, à l'occasion de la mort de M. Charles Friedel, membre de l'Institut et professeur à la Faculté des sciences, les paroles suivantes :

« Nous sommes très douloureusement émus de la perte que vient de faire la science française dans la personne de M. Charles Friedel, notre compatriote et collègue. Ceux d'entre vous qui l'ont connu ne perdront pas le souvenir de cet homme de bien dont la droiture égalait la bonté. L'honnêteté scientifique dont il a fait preuve pendant toute sa vie restera éternellement attachée à sa mémoire.

« Le comité de chimie tout entier adresse à Madame Friedel, ainsi qu'à toute sa famille, les regrets profonds que lui inspire la disparition d'une âme d'élite qui a fait honneur à son pays et à l'humanité ».

Fixation des colorants basiques par l'acide silico-tungstique. — M. Albert Scheurer lit une note sur cette question. — Le comité décide son insertion au procès-verbal.

M. Cam. Schœn fait observer que la laque du tungstate de bleu méthylène ne se dissout pas dans le sel de soude, la soude caustique et les acides, tout en étant soluble dans le savon.

Constitution de la brésiline. — MM. Feuerstein et Kostanecki ont déposé, à la date du 28 février 1899, un pli cacheté qui, sur leur demande, a été ouvert le 26 avril ; M. Freyss donnera, dans la prochaine séance, un commentaire de ce pli.

Formaldéhyde. Son emploi pour coaguler les couleurs à la gélatine. — Dans une lettre adressée à M. Cam. Schœn, M. Kay, de la Thornliebanks Comp., à Glasgow, fait connaître le moyen qu'il emploie, depuis octobre 1898, pour réaliser cette réaction sur le tissu.

Le brevet anglais n° 13916 est antérieur à cette application, mais la description du procédé employé par M. Kay, et au moyen duquel il a produit des quantité importantes de marchandise avec une dépense de formaldéhyde relativement faible, ne manque pas d'intérêt. En considération de ce fait, le comité décide l'insertion au procès-verbal de la lettre de M. Kay

Impression de poudre métallique sur coton. Question posée par la douane. — Est-il vrai que l'impression des poudres métalliques, faite par une maison anglaise, soit plus résistante au frottement que les impressions du même genre pratiquées en Allemagne ?

L'examen de cette question est renvoyé à M. Albert Scheurer.

Blanchiment du lin à l'eau oxygénée. (Rapport de M. Camille Schœn). — D'après les renseignements

recueillis, le blanchiment du lin à l'eau oxygénée ne semble pas, jusqu'à présent, avoir donné de bons résultats et n'a pu remplacer le blanchiment sur pré. M. Ubicini ne donnant pas de détails assez explicites sur sa manière d'opérer, le comité réserve son appréciation sur cette question.

Examen du programme des prix à décerner en 1900. — Les prix n°s 18, 34, 35 et 53 sont supprimés.

Prix n° 59 : Au lieu de « pour une application de l'électricité dans l'industrie de l'impression », on mettra « pour une application chimique de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, teinture et impression ».

Fixation des couleurs d'aniline basiques au moyen de l'acide silico-tungstique

Par M. Albert Scheurer

La publication faite dans le *Bulletin de la Société chimique* par M. G. Bertrand, des propriétés que possède l'acide silico-tungstique vis-à-vis des alcaloïdes (Société chimique, 5 mai 1899), m'engage à faire connaître l'application suivante du même acide :

Lorsqu'on dissout du tungstate de soude dans du silicate de soude, il se sépare une certaine quantité d'un précipité blanc [1].

La liqueur filtrée précipite par simple ébullition.

Elle est précipitée à froid par les acides organiques et minéraux, par l'ammoniaque, par l'acide phénique, par le phénate de soude.

Cette solution, déposée puis séchée sur tissu, abandonne à ce support un mordant dont on augmente la quantité lorsqu'on le dégomme en acide acétique, par exemple.

Ce mordant possède une très grande affinité pour les colorants basiques. Sa teinture méthylène résiste fort bien aux bains de savon au-dessus de 100°. A l'ébullition, la laque est attaquée et se dégrade des 3/4 en 10 minutes.

La laque silico-tungstique offre, au savon, une résistance supérieure à celle que l'on obtient avec l'acide tungstique seul.

Formaldéhyde. Son emploi pour coaguler les couleurs à la gélatine

Lettre de M. Kay à M. Camille Schœn

« Notre procédé consiste à laisser couler lentement de la formaldéhyde à 40 $^0/_0$ dans un appareil de vaporisage système Mather et Platt. La durée du passage est de 9 à 5 minutes.

« On fait arriver la formaldéhyde dans la partie de l'appareil la plus éloignée de la sortie de la vapeur, au moyen d'un tuyau percé de trous.

« Il faut 1/4 d'once (8 grammes) de formaldéhyde à 40 $^0/_0$ par pièce de 25 yards pour assurer la fixation d'une couleur contenant par gallon (4 1/2 litres) 7 livres de blanc de zinc et 2,9 livres de caséine-borax. Une telle couleur donne un blanc bien couvert.

« Admettant qu'avec un gallon de couleur on puisse imprimer, en moyenne, 10 pièces de 25 yards, il faudra 8 parties de formaldéhyde à 40 $^0/_0$ pour 100 parties de caséine contenue dans la couleur.

« Les blancs fixés de cette façon supportent très bien un savonnage au bouillon pendant 1/4 d'heure.

« Nous avons déjà produit plusieurs milliers de pièces d'après ce procédé, dont la valeur pratique est ainsi parfaitement prouvée.

« Je ne sais si nous avons atteint la limite inférieure de la formaldéhyde nécessaire ; il est possible qu'avec une quantité moindre on obtiendrait encore de bons résultats.

« Mais comme les frais sont peu élevés avec la quantité que nous employons, il vaut mieux, par précaution, avoir plutôt un excès de formaldéhyde.

« Il est probable aussi qu'un vaporisage de moins de 5 minutes pourrait suffire ; nous avons adopté cette durée de passage, parce que notre appareil était réglé sur cette vitesse. « W.-E. Kay ».

CORRESPONDANCE

Monsieur le Directeur,

Le numéro d'avril du *Moniteur Scientifique* qui commente le jugement du Patentamt concernant le brevet Bullier renferme quelques inexactitudes que nous croyons devoir rectifier.

En effet, notre Société, fondée sur les brevets Bullier, dont elle a assuré l'exploitation dans divers pays, a le devoir de défendre les droits de l'invention et ne saurait rester indifférente à une polémique qui peut consacrer plusieurs erreurs.

Sans avoir à entrer dans une discussion au sujet de la valeur du brevet *Français* Bullier soumise à l'examen de nos tribunaux, dont nous attendons avec confiance la décision, nous croyons nécessaire de rétablir des faits tout à l'honneur des auteurs de la découverte du carbure de calcium.

Tout le monde industriel sait qu'avant la description du carbure de calcium cristallisé et le brevet de M. Bullier, la possibilité de fabriquer industriellement ce produit et de l'utiliser à l'éclairage n'était envisagée ni en France ni ailleurs.

Dès le commencement de 1895, au moment où M. Bullier commençait au laboratoire de la rue de

(1) Ce précipité est soluble dans la soude.

Buffon ses recherches sur l'application de l'acétylène, un groupe berlinois qui avait entrepris l'étude de cette question sur les indications et d'après les publications de M. Wilson, eut hâte de s'assurer la propriété d'un brevet dont il appréciait la haute importance et venait à Paris négocier avec M. Bullier la concession d'une licence exclusive moyennant une redevance minimum, qui a été maintenue jusqu'au moment de l'arrêt de la Cour de Leipzig.

Le groupe dont il s'agit reconnaissait ainsi toute la valeur de l'invention et sans que M. Bullier ait eu à faire la moindre démarche, il a vu son brevet reconnu et exploité en Allemagne avant même d'avoir pu l'exploiter industriellement en France.

Il ne pouvait donc être question d'une revendication quelconque d'une somme de 100 000 marks. Les redevances payées à M. Bullier lui sont acquises et n'ont jamais été subordonnées en quoi que ce soit à l'arrêt définitif.

Nous ajouterons que les adversaires étrangers du brevet Bullier n'ont pu que trouver des arguments dans les polémiques souvent injustes qui ont été soulevées. Ceux qui ont assisté à l'audience du tribunal de l'empire savent combien ce sentiment leur a été pénible et ils protestent d'ailleurs contre une assimilation entre la jurisprudence allemande si contestée maintenant par les Allemands eux-mêmes et celle de notre pays où les droits de l'inventeur sont plus largement compris.

Nous avons le devoir de vous demander cette rectification dans un journal qui a toujours cherché à défendre l'industrie et la science chimiques françaises et nous vous présentons, Monsieur, nos salutations distinguées.

L'Administrateur délégué de la *Société des Carbures métalliques* (Brevets Bullier)

(Illisible).

13 juin 1899.

Nous sommes assez gêné pour répondre à cette lettre, étant donné que la Société des Carbures métalliques vient de perdre son procès devant deux juridictions en Allemagne (*Monit. Scient.*, 11 avril 1899) et qu'elle est victime, dans cette affaire, de l'ignorance où elle s'est trouvée de l'historique de la question.

C'est parce qu'une autre Société française a connu à temps cet historique, qu'après une visite au laboratoire de la rue Buffon elle s'est refusée à écouter aucune proposition.

Le Patentamt accorde à M. Bullier ses brevets. Ceci est la meilleure preuve qu'il n'y avait pas de parti pris contre lui. On sait la valeur qui s'attache aux brevets accordés en Allemagne, où une enquête sérieuse est toujours faite. D'où l'explication qu'une maison allemande se hâte de demander une licence.

Il a fallu que le *Moniteur Scientifique* fît en 1895 l'historique complet de la question, qu'il montrât que l'inventeur du carbure de calcium amorphe ou cristallisé était Wilson, pour que le Patentamt déclarât nul le brevet qu'il avait accordé. Aujourd'hui la Société des Carbures métalliques serait la première à refuser les propositions de MM. Bullier, Moissan, car il n'y a pas d'exemple qu'une maison sérieuse consente à exploiter un brevet qui n'a pas préalablement été pris en Allemagne. Le brevet allemand est la pierre de touche de tout brevet valable.

Dès l'origine, la Société de Froges, les usines de Vernier, de Neuhausen, de Bertolus à Bellegarde ont fabriqué et livré à la consommation du carbure de calcium, alors que MM. Bullier, Moissan étaient encore aux prises avec les difficultés de la préparation.

Dernièrement, M. Bullier n'était-il pas en pourparlers avec la *Volta* pour avoir une licence de son brevet de four pour le carbure de calcium ?

Ce qui confirme de la façon la plus éclatante l'énoncé du jugement (id., p. 250) :

« Le procédé en question (Bullier) utilise le four Moissan déjà connu à cette époque et *peu approprié* à la fabrication du carbure, alors que Wilson, par exemple, avait déjà décrit *antérieurement* un four beaucoup mieux approprié au but ».

C'est précisément parce que le *Moniteur Scientifique* a toujours soutenu l'industrie française qu'il lui a semblé inadmissible qu'à Froges (Isère) à Bellegarde (Ain) où, bien avant MM. Bullier, Moissan, on savait fabriquer du carbure de calcium dont la marque est encore préférée, on fut tout d'un coup arrêté dans cette fabrication française parce qu'une personne avait imaginé de breveter, en 1894, en Allemagne, en France et un peu partout une découverte essentiellement américaine, peu connue à cette époque sauf en Angleterre, mais qui en France n'avait pas échappé à tout le monde.

En ce qui concerne l'emploi de l'acétylène pour l'éclairage, il suffit de se reporter aux articles de Lewes parus en 1895 (*Journal of Society of arts* 18 janvier 1895, *Moniteur Scientifique* 7 juin 1895, p. 444), au mémoire de MM. Wilson et Suckert présenté au *Franklin Institute* et paru dans le *Franklin Institute* n° 5, 1895, (*Moniteur Scientifique,* août 1895, p. 567) pour constater que ces auteurs avaient traité à fond la question de l'éclairage par l'acétylène, bien avant M. Bullier.

Quelques regrets que nous puissions avoir pour les honorables administrateurs de la Société des Carbures métalliques de la perte de leur procès en Allemagne, nous pensons qu'ils le perdront en France, car l'on ne saurait admettre que des entraves soient apportées à l'industrie du carbure de calcium et de l'éclairage en France, uniquement parce que cette Société n'a pas connu l'historique de la question et repoussé les propositions qu'on lui avait faites.

Dr G. Q.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 692 AOUT **Année 1899**

CÉRAMIQUE ET VERRERIE

Par **M. A. Granger.**

Fusibilité des verres.

M. Grenet, comme suite à ses recherches sur la dilatation des verres (¹), a étudié la fusibilité des verres sur les échantillons qui lui avaient servi à la mesure des dilatations (²).

La fusibilité des verres n'est pas définie par la température où le corps passe brusquement de l'état solide à l'état liquide ; cette fusibilité se manifeste par un ramollissement progressif et ne peut être définie que par la mesure d'une série de températures où la malléabilité du verre, appréciée par un caractère arbitrairement choisi, prend une valeur déterminée. Cette connaissance de la fusibilité du verre a une grande importance pour le travail de ce corps ; le degré de malléabilité dont on a besoin varie suivant les opérations qu'on lui fait subir.

La fluidité nécessaire à ces diverses opérations varie dans l'ordre suivant :

Affinage, dégagement des bulles emprisonnées dans le verre. — Glaçage des couvertes. — Etendage, soufflage du verre à vitre. — Recuit.

L'écart entre les températures correspondant à ces diverses fluidités est très variable. Certains verres, contenant une grande quantité de bases ou du fluorure de calcium, deviennent liquides comme de l'eau à des températures relativement peu supérieures à celles où ils commencent à se ramollir. Les verres très acides et les verres alumineux, au contraire, bien que ne se ramollissant pas à une température beaucoup plus élevée que les autres, restent pâteux même aux températures les plus hautes.

L'étude, dont nous allons rendre compte, a porté sur la détermination de trois températures :

1° Température d'affaissement sous leur propre poids de prismes de verre de grandeur donnée ;

2° Température de recuit rapide d'un verre trempé (cette température est caractérisée par l'extinction entre deux nicols croisés).

3° Température à partir de laquelle le verre refroidi brusquement cesse de se tremper.

Ces trois températures se rapportent au travail du verre et non à sa préparation qui demande des températures bien plus élevées.

I. *Température d'affaissement.* — Cette température est définie par l'affaissement sous leur poids de prismes de verre triangulaires de 30 à 40 millimètres de hauteur et de 8 à 12 millimètres de côté.

Huit de ces prismes, piqués dans la terre glaise, étaient chauffés dans une mouffle disposée dans un four à coke ; la température était donnée au moyen d'un pyromètre Le Chatelier.

Cette température d'affaissement correspond à peu près à celle où le mélange glace ; voici par exemple les déterminations faites avec des échantillons différents :

	Ne glace pas	S'affaisse	Glace
Verre de St-Gobain	793	800	830
0,53 PbO 0,47 Na^2O 2,45 SiO^2	605	625	625
B^2O^3	415	430	453

(1) *Moniteur Scientifique*, 1898, 681. — (2) *Bull. Soc., Enc*, 1898, 1507.

Avant d'aller plus loin il faut remarquer que la dévitrification se produit facilement au voisinage de cette température.

Pour obtenir l'affaissement il devient alors nécessaire d'élever la température suffisamment pour que les corps cristallisés pendant la dévitrification fondent et se redissolvent dans la partie vitreuse. Aussi, quand la dévitrification sera notable, nous le signalerons dans une colonne spéciale.

Silicates

Composition	Température d'affaissement	Observations
Na^2O 2 SiO^2	735°	
Na^2O 6 SiO^2	750°	
Na^2O 12 SiO^2	830°	
SiO^2 (d'après les dernières déterminations)	1800°	
K^2O 3 SiO^2	690°	
K^2O 4 SiO^2	815°	
K^2O 5,1 SiO^2	890°	
K^2O 7 SiO^2	920°	
$PbOSiO^2$	615°	
PbO 2 SiO^2	645°	
Li^2O 2 SiO^2	1025°	dévitrifié
Li^2O 4 SiO^2 . . . plus de	1100°	id.
Li^2O 6 SiO^2	id.	id.

Borates

Composition	Température d'affaissement	Observations
Na^2O 2 B^2O^3	600°	
Na^2O 3 B^2O^3	645°	
Na^2O 4 B^2O^3	750°	dévitrifié
Na^2O 10,18 B^2O^3	580°	
Na^2O 16,83 B^2O^3	540°	
B^2O^3	430°	
PbO 0,33 B^2O^3	445°	
$PbOB^2O^3$	530°	
PbO 2 B^2O^3	610°	
PbO 2,5 B^2O^3	660°	
PbO 3 B^2O^3	540°	
ZnO 0,67 B^2O^3	720°	
ZnO 0,67 B^2O^3	905°	dévitrifié
PbO 0,5 SiO^2, 0,5 B^2O^3	475°	
PbO $SiO^2B^2O^3$	600°	
3ZnO 2 B^2O^3	720°	
MnO 2 ZnO 2 B^2O^3	735°	
CaO 2 ZnO 2 B^2O^3	735°	
CuO 2 ZnO 2 B^2O^3	660°	id.
2 CaOZnO 2 B^2O^3	995°	id.

La fusibilité des silicates, qui sont restés vitreux, varie dans le même sens que leur dilatation. Une addition de silice diminue la fusibilité des silicates alcalins. On observe le même phénomène avec les silicates plombeux, le mélange correspondant à $PbO3SiO^2$ n'a pu être fondu à plus de 1300°.

Avec les borates on peut faire la même observation ; la fusibilité et la dilatation varient dans le même sens.

Verres industriels additionnés d'acide borique ou d'oxyde de plomb

Composition		Température d'affaissement	Observations
Verre blanc	B^2O^3		
100		830°	
70,7	29,3	760°	
57,2	42,8	750°	
38,6	61,4	680°	dévitrifié
30,8	69,2	690°	id.
Verre de St-Gobain			
100		800°	
94	6	800°	
80	20	800°	
60	40	765°	id.

Verres industriels additionnés d'acide borique ou d'oxyde de plomb (suite)

Composition		Température d'affaissement	Observations
Verre à bouteilles de Blanzy			
100		860°	
85	15	815°	dévitrifié
75	25	675°	id.
70	30	675°	id.
50	50	675°	id.
35	65	660°	id.
15	85	510°	id.
Verre à bouteilles	PbO		
100		875°	
92	8	875°	
84	16	890°	
75	25	815°	
60	40	750°	
40	60	675°	
Verre à glace			
100		800°	
94	6	860°	
80	20	780°	
60	40	680°	
40	60	585°	id.

Silicates et borates additionnés d'alumine

Composition	Température d'affaissement	Observations
$PbOSiO^2$	615°	
$PbOSiO^2$ 0,29 Al^2O^3	540°	
$PbOSiO^2$ 0,58 Al^2O^3	645°	
$PbOSiO^2$ 1,16 Al^2O^3	935°	dévitrifié
$PbOSiO^2$ 1,45 Al^2O^3	1025°	id.
PbO^2SiO^2	645°	
PbO 2 SiO^2 0,14 Al^2O^3	845°	
PbO 2 SiO^2 1,16 Al^2O^3 plus de	1100°	id.
PbO 1,47 B^2O^3 1,14 Al^2O^3	585°	
PbO 2,64 B^2O^3 1,78 Al^2O^3	585°	
PbO 4,15 B^2O^3 2,25 Al^2O^3	630°	
PbO 10,3 B^2O^3 4,14 Al^2O^3	815°	
1,25 ZnO B^2O^3 0,34 Al^2O^3	720°	

Mélanges boro-alumineux

Composition	Température d'affaissement	Observations
Orthose plus de	1100°	1280° (déterminations allemandes)
Orthose 66,7 Na^2O 2 B^2O^3 33,3	765°	
Orthose 50 Na^2O 2 B^2O^3 50	750°	
Na^2O 2 B^2O^3	600°	
Kaolin calciné 50 Na^2O 2 B^2O^3 50	705°	

Mélanges divers

Composition	Température d'affaissement	Observations
Verre à bouteilles	860°	
Verre à bouteilles 98 Na^2O 2	830°	
Verre à bouteilles 98 CaO 2	860°	
Verre à bouteilles 98 Li^2O 2	800°	
Verre à bouteilles 94 3 $CaOP^2O^5$ 6	815°	
Verre à bouteilles 96 $CaFl^2$ 5	815°	
Verre à bouteilles 96 Fe^2O^3 4	875°	
Verre à bouteilles 96 Al^2O^3 4	890°	
Verre à bouteilles 96 SiO^2 4	860°	
Verre à bouteilles 96 $3CaOB^2O^3$ 4	1000°	dévitrifié
Verre à glace	800°	
Verre à glace 94 Na^2O 6	780°	
Verre à glace 94 K^2O 6	800°	
Verre à glace 94 Li^2O 6	720°	
Verre à glace 94 CaO 6	815°	
Verre à glace 94 BaO 6	815°	
Verre à glace 94 SrO 6	845°	
Verre à glace 94 SiO^2 6	845°	
Verre à glace 94 Al^2O^3 6	830°	
Verre à glace 80 $3CaOP^2O^5$ 20	875°	

Mélanges divers (suite)

Verre à glace 92 $CaFl^2$ 8 plus de	1100°	dévitrifié
Verre à glace 50 $CaFl^2$ 50 id.	id.	id.
Verre à glace 94 cryolithe 6	845°	
Verre à glace 94 Fe^2O^3 6	800°	
Verre à glace 94 U^2O^3 6	830°	
Verre à glace 94 CaO 6	830°	
Verre à glace 94 Cr^2O^3 6	830°	
Verre à glace 94 Bi^2O^3 6	830°	
Verre à glace 94 MnO^2 6	800°	
Verre à glace 50 MnO^2 50	660°	id.
Verre à glace 94 CuO 6	830°	
Verre à glace 94 ZnO 6	875°	
Verre à glace 93,4 B^2O^3 3,3 Li^2O 3,3	665°	
Verre à glace 92 Na^2O 2 B^2O^3 8	780°	
Verre à glace 84,8 Na^2O 2 B^2O^3 15,2	735°	
1,54 $CaFl^2$ 1,14 B^2O^3	950°	id.
0,5 K^2O 0,5 ZnO SiO^2	830°	id.
0,25 K^2O 0,75 ZnO SiO^2 plus de	1100°	id.
0,35 K^2O 0,65 ZnO 0,65 SiO^2	950°	id.
0,5 CaO 0,5 BaO 2 SiO^2	905°	
0,14 Na^2O 0,86 PbO 1,87 SiO^2 1,1 Al^2O^3	800°	
0,61 PbO 0,34 K^2O 0,5 Na^2O 1,56 SiO^2 0,1 B^2O^3	645°	
Verre à glace 71,6 Na^2O 10,4 Na^2O 2 B^2O^3 18	735°	
0,5 Na^2O 0,5 $CaO2SiO^2$ 0,5 B^2O^3	815°	
Verre à bouteilles 80 $Ca^3(PO^4)^2$ 20	860°	id.
Verre à bouteilles 60 $Ca^3(PO^4)^2$ 40 au dessus de	1100°	id.
Verre à bouteilles 37,5 $Ca^3(PO^4)^2$ 25 $CaFl^2$ 37,5	id.	id.
Verre à glace 66,7 $Ca^3(PO^4)^2$ 20 $CaFl^2$ 13,13	id.	id.
K^2ONaO 10 SiO^2	815°	
0,46 Na^2O 0,54 CaO 2,5 SiO^2	845°	
0,46 Na^2OCaO 2,5 SiO^2 au-dessus de	1100°	id.
0,46 Na^2O 0,54 K^2O 2,5 SiO^2	705°	
0,46 Na^2O 0,54 Li^2O 2,5 SiO^2	690°	
0,46 Na^2O 0,54 BaO 2,5 SiO^2	1010°	id.
0,46 Na^2O 0,54 PbO 2,5 SiO^2	720°	
0,46 Na^2O 0,54 ZnO 2,5 SiO^2	890°	
Email de la bombe Malher	800°	
Opaline de St-Gobain	815°	
0,65 Na^2O 0,35 K^2O 0,35 Al^2O^3 2,1 SiO^2	815°	
0,55 Na^2O 0,45 CaO 1,69 SiO^2	800°	
0,47 Na^2O 0,39 CaO 0,14 BaO 1,21 SiO^2	750°	
B^2O^3 41,7 cryolithe 58,3	660°	id.
0,55 Na^2O 0,015 $Ca^3(PO^4)^2$	1025°	id.
B^2O^3 25,9 cryolithe 55,3 CaO 18,8	165°	
0,07 $CaFl^2$ 0,32 $Al^2O^3K^2O$ 3 SiO^2	800°	
0,8 K^2O 0,2 Li^2O 0,3 Al^2O^3 2,4 SiO^2	780°	
Verre cathédrale de St-Gobain	800°	
Verre cathédrale 94 cryolithe 6	830°	
Verre cathédrale 90 cryolithe 10	830°	id.
Verre cathédrale 83,3 cryolithe 16,7	800°	id.
Verre cathédrale 76 cryolithe 23	800°	id.

II. *Température de recuit.* — Un verre porté à une température suffisament élevée, puis refroidi brusquement, se trempe. Il se crée à l'intérieur de la masse des tensions internes par suite de l'impossibilité de changer de volume, en se solidifiant, du verre emprisonné dans la couche superficielle, refroidie plus rapidement et solidifiée. Il suffit d'examiner le verre en lumière polarisée, entre deux nicols croisés, pour mettre en évidence ces tensions ; avec une lame mince on verra des raies noires, avec une lame épaisse il se produira des colorations d'interférence.

La température de recuit sera caractérisée par l'extinction entre deux nicols croisés ; à cette température le verre sera suffisamment ramolli pour que les tensions internes disparaissent.

Pour que les tensions internes disparaissent absolument la fluidité devrait être parfaite. Les expériences que nous allons décrire sont des mesures comparatives qui doivent être faites dans des conditions identiques, plutôt que des données absolues, car la rapidité avec laquelle on élèvera la température ne sera pas sans influence. Voici le dispositif employé par l'expérimentateur.

La lame de verre, que l'on pouvait éclairer à la lumière oxhydrique, était fixée, au moyen de plâtre, au couple du pyromètre et chauffée sur un bec de gaz, d'abord lentement jusqu'à 300°, puis de manière à faire monter la température de 100° en dix minutes.

Dans ces conditions il arrive un moment où le verre se ramollit assez pour que, dans un intervalle de température de 20°, toute tension interne appréciable disparaisse. La température d'extinction est presque indépendante de l'épaisseur ; le phénomène est particulièrement net avec des verres bien transparents et non bulleux.

Les températures de recuit dans l'industrie ont une valeur certainement moins élevée, car les variations de température ne se font qu'avec lenteur.

Voici quelques températures déterminées sur des échantillons de 4 à 6 millimètres d'épaisseur, sauf avis contraire.

Na^2O 2 SiO^2	469°
Na^2O 6 SiO^2	518°
Na^2O 12 SiO^2	567°
Na^2O 2 B^2O^3	319°
Na^2O 3 B^2O^3	395°
Na^2O 10,81 B^2O^3	369°
B^2O^3	357°
2,5 PbO B^2O^3 (7 mill.)	360°
PbO B^2O^3 (7 mill.)	490°
PbO 1,7 B^2O^3 (10 mill.)	520°
PbO 2,5 B^2O^3 (9 mill.)	530°
PbO 3 B^2O^3 (9 mill.)	445°
B^2O^3	357°
ZnO 0,67 B^2O^3	592°
PbO 0,5 B^2O^3 0,5 SiO^2	445°
Verre à glace de St-Gobain	604°
Verre à glace + 6 % de K^2O	614°
» » CaO	616°
» » BaO	616°
» » SiO^2	604°
» » Al^2O^3	616°
» » cryolithe	665°

Les verres industriels devenant opalescents quand on les additionne de B^2O^3 on n'a pu étudier l'influence de ces additions.

Le verre de Blanzy, qui est fortement coloré, ne donne pas de résultats nets.

0,5 K^2O 0,5 ZnO SiO^2	763°
0,25 K^2O 0,75 ZnO SiO^2	788°
0,5 CaO 0,5 BaO 2 SiO^2	678°
0,5 Na^2O 0,5 CaO2SiO^2 0,5 B^2O^3	640°
0,46 Na^2O 0,54 CaO 2,5 SiO^2	641°
0,35 K^2O 0,65 Na^2O 0,35 Al^2O^3 2,1 SiO^2	650°
0,47 Na^2O 0,39 CaO 0,14 BaO 1,21 SiO^2	518°
0,07 $CaFl^2$ 0,32 $Al^2O^3K^2O$ 3 SiO^2	592°
0,47 Na^2O 0,53 PbO 2,45 SiO^2	460°

III. *Température de trempe.* — La température de trempe est la température à laquelle le verre ne peut plus éprouver de déformation permanente par suite d'un refroidissement brusque. Un verre porté à une température inférieure à sa température de trempe, puis brusquement refroidi, ne se trempera pas et ne rétablira pas la lumière entre deux nicols croisés.

Le dispositif employé était le même que pour le recuit : on chauffait le verre à une certaine température puis on éteignait brusquement le gaz ; on pouvait alors constater si le verre était ou n'était pas trempé.

Nous allons donner les résultats obtenus avec quelques verres pour lesquels le phénomène était bien net. Dans la première colonne se trouvent les températures maxima auxquelles on peut porter le verre sans qu'il se trempe par refroidissement, la deuxième indique les températures les plus basses auxquelles on a constaté la trempe. C'est entre ces deux températures que doit se trouver la température de trempe. Nous mettrons dans une colonne la moyenne des deux températures déterminées plus haut et nous indiquerons dans une dernière série de chiffres la différence entre la température de trempe et la température de recuit. Le recuit industriel peut agir dans cet intervalle.

Na^2O 2 SiO^2	400°	445°	422°	41°
Na^2O 6 SiO^2 (8 mill)	445°	500°	472°	58°
2,5 PbO B^2O^3 (11 mill)	290°	330°	310°	50°
PbO 2,5 B^2O^3	480°	510°	495°	35°
PbO 3 B^2O^3	410°	430°	420°	25°
B^2O^3	292°	342°	317°	40°
Verre à glace de St-Gobain	506°	543°	524°	80°
Verre à glace + 6 % de K^2O	518°	543°	530°	74°
» » CaO	506°	543°	524°	92°
» » BaO	543°	567°	555°	61°
» » SiO^2	518°	543°	530°	74°
» » Al^2O^3	518°	543°	530°	86°
» » cryolithe	495°	515°	505°	160°
0,46 Na^2O 0,54 CaO 2,5 SiO^2	543°	604°	573°	118°
0,65 Na^2O 0,35 K^2O 0,35 Al^2O^3 3,1 SiO^2	520°	550°	535°	115°
0,47 Na^2O 0,39 CaO 0,14 BaO 1,21 SiO^2	432°	445°	438°	80°
0,07 $CaFl^2$ 0,32 $Al^2O^3K^2O$ 3 SiO^2	450°	460°	455°	137°
0,47 Na^2O 0,53 PbO 2,45 SiO^2	380°	400°	390°	70°

Le fait le plus intéressant qui se dégage de ces mesures est la proximité des températures de trempe et de recuit. C'est dans cet intervalle que le recuit industriel se produit avec une extrême lenteur.

Au-dessous de la température de trempe, la rapidité de chute de température n'est plus limitée que par la condition de ne pas casser les pièces, car il ne subsistera pas de tension interne après refroidissement.

Couleurs sous couverte pour la faïence (1)

Les couleurs sous couverte sont des mélanges empiriques de différentes substances minérales additionnées d'un ou de plusieurs oxydes métalliques. Ce sont ces derniers composés qui déterminent la coloration ; souvent ils agissent comme colorants propres, quelquefois leur rôle est simplement de modifier la teinte. Rarement on se sert de minéraux comme substances colorantes, quand on le fait la couleur provient d'oxydes métalliques contenus dans le minéral employé.

Les minéraux comme le quartz, le feldspath et les composés, tels que l'oxyde d'étain, l'alumine, l'oxyde de zinc, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, l'azotate de potassium, etc., dont on se sert pour préparer ces couleurs remplissent différents rôles. Leur mélange détermine le développement de la couleur qui prend des tons plus ou moins intenses, suivant la nature des corps qui se trouvent en présence de l'oxyde. Pour montrer par un exemple l'influence du milieu chimique, nous citerons le cas du pinck qui est d'autant plus solide et résistant au feu que la couleur est plus calcaire ; en même temps on remarque qu'il est d'autant plus rouge que la teneur en chaux est plus élevée. Un pinck qui ne contiendrait pas de chaux tournerait au violet. En ajoutant de l'acide borique aux couleurs à base de pinck, le bleuissement s'accentue et la teinte passe au lilas clair.

La préparation de ces couleurs exige beaucoup de soin et d'attention. Il arrive très bien que, faute d'avoir vérifié la pureté des matériaux, une formule déjà essayée avec succès ne donne, dans les mêmes conditions, qu'un mélange d'une couleur désagréable dont il est impossible de tirer parti.

Il faut éviter autant que possible l'emploi de corps tels que le verre, le kaolin, l'argile, les ocres et tous les corps dont la composition est variable. Si l'on n'est pas en état d'effectuer ou de faire effectuer l'analyse de ces substances, il devient impossible de les utiliser d'une manière certaine, car une variation dans leur composition chimique peut altérer les résultats attendus. Remarquons de suite, avant d'aller plus loin, que ces couleurs sous converte sous des glaçures de composition chimique différente peuvent donner différents tons par suite de l'action des matières qui constituent la couverte.

Voici comment l'on doit opérer pour préparer ces couleurs.

On commence d'abord par introduire dans un moulin les matières du mélange insolubles dans l'eau ; puis, après broyage, on dissout dans l'eau les sels solubles et on arrose le mélange avec la dissolution, on dessèche alors le tout et on calcine fortement.

La calcination se fait dans de petits creusets ou dans des vases de terre réfractaires que l'on ferme avec soin. Si l'on opère dans de grands creusets, il faut prolonger la durée de la calcination de manière à ce que la chaleur agisse bien sur toute la masse. Pendant toute la chauffe l'atmosphère ne doit pas être réductrice, car certaines colorations sont altérées par les gaz provenant d'une combustion incomplète.

Après la calcination les couleurs sont finement broyées et lavées à l'eau chaude, on enlève ainsi les sels solubles assez rapidement. On doit faire durer cette opération tant que les eaux de lavage contiennent encore des traces de sels solubles, ce qui se voit facilement en en évaporant quelques gouttes sur une feuille de platine ou en employant un réactif approprié. Une fois lavées, les couleurs sont broyées à l'eau très finement et desséchées. (Dans le premier broyage on a simplement divisé la masse sans pousser trop loin la division, car une poudre trop fine resterait en suspension dans l'eau et se laverait très lentement).

Toutes les fois que l'on introduit un oxyde dans le mélange, il est important de bien s'assurer que le produit commercial est un véritable oxyde. Ainsi l'oxyde de cobalt commercial, marqué RKO, est un sulfate ; il est donc nécessaire, toutes les fois que ces corps renferment de l'acide sulfurique ou des combinaisons sulfurées, de les griller fortement, puis de les laver complètement. L'omission de cette précaution serait très préjudiciable car il se produirait des bouillons sur la glaçure, provenant de dégagements gazeux à travers la glaçure fondue.

Voici une palette employée avec succès depuis plusieurs années.

---

(1) *Sprechsaal*, 1898, 1387.

1. *Noirs.*

A

Oxyde de fer	43
Oxyde de chrome	43
Oxyde de manganèse	10
Oxyde de cobalt RKO	4

Bien mélanger, sécher et calciner au feu de biscuit dans une atmosphère non oxydante. Diviser, laver et broyer.

B

Sulfate de fer	60
Bichromate de potassiun	30

Broyer ensemble, calciner et laver.
Ajouter ensuite :

Mélange précédent	85
Oxyde de cobalt RKO	5
Oxyde de manganèse	10

2. *Vert foncé*

Oxyde de chrome	50
Quartz	15
Feldspath de Suède	15
Couverte	20

On peut foncer le ton en ajoutant de l'oxyde de nickel jusqu'à deux fois le poids d'oxyde de chrome.

3. *Vert de chrome clair*

Oxyde de chrome	20
Quartz	66
Carbonate de calcium	1

Broyer ensemble et ajouter

Borax cristallisé	13

Dissous dans l'eau

4. *Vert clair*

Bichromate de potassium	31
Jaune de chrome	7,5
Marbre	18
Quartz	17,5
Spath fluor	12,5
Chlorure de calcium fondu	10,5
Borax cristallisé	1
Acide borique cristallisé	2

broyer les corps et les mélanger, puis calciner et laver.

On prend ensuite

Mélange précédent	60
Carbonate de plomb	5
Quartz	6
Feldspath de Suède	6
Couverte	23

5. *Vert bleu*

Oxyde de chrome	20
Oxyde de zinc	16
Oxyde de cobalt RKO	4
Quartz	32

broyer ensemble et ajouter.

Acice borique	60
Salpêtre	10

dissous dans l'eau.

Sécher, calciner, broyer et laver

6. *Bleu*

Oxyde de cobalt RKO	60
Quart	15
Couverte	25

calciner et broyer.

7. *Bleu foncé*

Oxyde de cobalt RKO	20
Oxyde de zinc	10
Kaolin de Zettlitz	30
Oxyde d'étain	30

broyer et ajouter

Salpêtre (dissous dans l'eau)	10

mélanger, sécher, calciner et laver.

8. *Bleu clair*

Alun d'ammoniaque	4550
Oxyde de zinc	450
Phosphate de cobalt PKO	86

sécher, broyer, calciner au feu de biscuit et laver

On prend :

Mélange précédent	88
Quartz	6
Carbonate de plomb	6

broyer le tout.

9. *Brun*

Oxyde de zinc	38	sécher, mélanger, calciner au rouge, laver à l'eau chaude et broyer.
Sulfate de fer	38	
Bichromate de potassium	24	

10. *Brun foncé*

Brun précédent	90	broyer, calciner, laver et broyer.
Oxyde de manganèse	10	

11. *Brun clair*

Oxyde de zinc	51	traiter comme précédemment.
Oxyde de fer	17	
Oxyde de chrome	16	
Alumine hydratée	16	

12. *Orange*

Minium	250	sécher, broyer, calciner au four à couverte et bien laver.
Oxyde d'antimoine	206	
Oxyde de chrome	60	
Salpêtre	125	

On broie parties égales de ce mélange et de stannate de calcium.
Ce stannate se prépare en mélangeant et calcinant :

Oxyde d'étain	60
Carbonate de calcium	40

13. *Jaune clair*

Oxyde d'antimoine	20	sécher, mélanger, calciner au four à couverte et laver
Litharge	40	
Sel	60	

On prend ensuite :

Mélange précédent	1
Stannate de calcium	1

14. *Neutre*

Bleu 6	50	broyer.
Noir I	10	

15. *Pinck*

A. Rouge

Oxyde d'étain	50	broyer et ajouter.
Marbre	25	
Quartz	18	
Bichromate de potassium (dissous dans l'eau)	3	le tout dissous dans l'eau.
Borax »	4	

Sécher, calciner fortement, broyer et laver

B. Œillet.

Oxyde d'étain	55	broyer et ajouter.
Marbre	40	
Bichromate de potassium (dissous dans l'eau)	5	traiter comme I.

C. Rose rouge

Oxyde d'étain	60	traiter comme I.
Marbre	31	
Quartz	3	
Kaolin de Zettlitz	3	
Chromate de plomb	3	

D. Rose

Rose III	44	traiter comme I.
Couverte	44	
Marbre	12	

16. *Couleur de mûre*

Oxyde de manganèse	55	traiter comme précédemment.
Oxyde de cobalt RKO	14	
Oxyde de zinc	22	
Marbre	8	

17. *Lilas*

Oxyde	50	
Borax	20	dissous dans l'eau.
Bichromate de potassium	3	

traiter comme précédemment.

18. *Unique*

Oxyde d'étain	89	traiter comme précédemment.
Acide borique	9	
Chromate de plomb	1,3	
Oxyde de cobalt	0,7	

On prend ensuite

Mélange précédent	80	broyer le tout.
Carbonate de plomb	20	

19. *Pourpre*

Pinck 15. I	920	broyer le tout.
Bleu 6	80	

Formules de composition de quelques verres (1)

I. — Verres a vitres colorés

	Vert		Bleu foncé	Violet	Jaune d'or	Rubis pour doublage
Sable	100	100	100	100	100	60
Carbonate de soude	34			30	34	
Sulfate de soude		40	40			
Carbonate de potasse						17
Chlorure de sodium	4					
Chaux				24	25	
Calcaire		30	30			
Minium						20
Borax						12
Fleur de soufre					1	
Oxyde de cuivre						
Oxydule de cuivre	6	3				1
Oxyde de fer	1	1				0,5
Oxyde de chrome		1				
Oxyde de cobalt			0,25			
Oxyde de manganèse				6	1	1
Oxyde de zinc						2
Chromate de potasse		1				
Charbon de bouleau					1	

II. — Verres colorés

	Aigue marine		Bleu		Vert réséda		Vert pompadour	Vert de mer	Vert pomme	Vert brillant		Violet
	I	II	I	II	I	II				I	II	
Sable	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbonate de potasse	40	20	20	20	20	20	30	6	14	24	20	6
Calcaire	16							16	16	10		16
Sulfate de cuivre	6	5						8				
Azotate de potasse		15		15		20				6	20	
Borax		5		5		5						
Minium		30		25		30				10	30	
Sel marin		3				3						
Oxyde de cuivre		1			2		0,8		0,8	1	1,5	
Carbonate de soude			15		16		6	30	20	6		24
Chaux			25		16		16					
Oxyde de cobalt			0,12	0,25								
Uranate de soude					0,6		1	0,5				
Chromate de plomb								1,5				
Oxyde de fer									1,5			
Chromate de potasse									1			
Antimoine cru									2			
Sulfure de sodium										1	1	
Sulfure de cadmium										3	4	
Oxyde de manganèse												7

(1) *Sprechsaal*, 1899, n° 1 et suiv.

II. — Verres colorés (*suite*)

	Jaune d'or	Topaze	Orangé	Jaune d'argent	Jaune de cadmium I	Jaune de cadmium II	Gris	Hyalite	Rose au sélénium	Observation
Sable	100	100	100	100	100	100	100	100	100	Les verres
Carbonate de potasse	40	30	30	20	34	20	28	6	30	II sont
Chaux lavée	18	6							Chaux vive 14	pour le
Azotate de potasse	2	4	5	20	10	20	6		7	doublage.
Fleur de soufre	1	1								
Charbon de bois	1									
Oxyde de manganèse	1									
Carbonate de soude		8	6				6	30	6	
Minium			20		20	30	50			
Calcaire		8						16		
Oxyde d'antimoine			4							
Oxyde de fer			1				3	3		
Argent (dissous dans l'acide azotique)				0,12	1					
Sulfure de sodium					3	1			1	
Sulfure de cadmium						5				
Borax						5			2	
Oxyde de manganèse							4	20		
Oxyde de cuivre							2			
Sélénium									0,07	
Anhydride sélénieux									0,07	

Verres rubis. — Nous entrerons dans quelques détails pour la préparation de ces verres.

I. *Rubis d'or.* — Voici le mode opératoire suivi par Christophe Schürer ; on dissout 15 ducats d'Autriche dans 750 grammes d'acide chlorhydrique et 750 d'acide azotique, on fait d'autre part une dissolution de 50 grammes d'étain dans un mélange de 500 grammes d'acide chlorhydrique et 1000 grammes d'acide azotique. Ces métaux et les liqueurs sont placés dans des fioles chauffées au bain de sable et maintenues à une douce chaleur jusqu'à solution complète. On mèle alors les deux solutions après les avoir étendues de 20 fois leur volume d'eau.

On introduit dans la solution aqueuse 10 kilogrammes de borax, on fait dissoudre et on évapore à sec. On pulvérise le résidu et on le mélange avec :

Sable	100	kilogrammes
Carbonate de potasse	20	»
Minium	20	»
Azotate de potasse	12	»
Bitartrate de potasse	1	»

On fond ensuite de 8 à 9 heures.

Il est nécessaire pour arriver à un bon résultat d'avoir une température régulière dans le four, de souffler la masse de verre fréquemment et refroidir la masse rapidement. Avec un feu trop faible, le verre est brun, mal coloré et de l'or se précipite, que l'on retrouve en globules sur le fond du creuset.

II. *Rubis au cuivre.* — On peut faire deux mélanges, les fondre séparément, puis les broyer et les mélanger. Il est possible aussi de ne faire qu'une seule fusion.

	1		2		3	4
Sable	100	50	40	40	100	100
Carbonate de potasse		2	5		20	30
Borax		45		25	24	1
Minium			10		30	20
Calcaire						5
Cendre d'os				1		1
Oxyde de fer				0,5	0,4	
Oxyde d'étain		2		1	1	1,2
Oxydule de cuivre		2		1	3	6,5
Bitartrate de potasse		1				1
Azotate de potasse	10		25	5		
Sel d'étain					1	

III. — Verres demi-transparents

	Albâtre		Turquoise		Chrysoprase		Nacre	Blanc	Vert	Jaune	Bleu
Sable	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbonate de potasse	40	42	40	40	40	40	40	35	40	35	40
Azotate de potasse	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4
Borax											
Chaux								6		5	
Craie de Briançon	4	6	8	8	6	6					
Cendre d'os	5	4	4	4	5	4		12	16	14	16
Arsenic (As^2O^3)	1		4				1			1	1
Sulfate de cuivre			0,5	2	1	1			2		3
Smalt				1							0,1
Oxyde de cuivre											
Uranate de soude					0,6	0,6				1,5	
Chromate de plomb						1					
Calcaire							5		1		
Guano							18				
Minium								6			
Chromate de potasse									0,3	5	

IV. — Verres opaques

	Rose Dubarry		Isabelle	Chamois	Châtaigne	Café	Tourmaline	Ardoise	Gris pierre	Ivoire	Souris	Violet
Sable	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbonate de potasse	14	40	40	40	40	40	40	42	40	42	42	40
Carbonate de soude	4	4										
Azotate de potasse			4									2
Borax												
Chaux		10										
Cendre d'os		28	28	30	28	28	28	28	28	28	28	28
Feldspath	14											
Cryolithe	14											
Fluorure de calcium												
Minium	10		4									
Or métallique	0,008	0,008										
Acide arsénieux		2								1		1
Oxyde de manganèse			15	14	30	25		10	3	4		5
Oxyde de fer				1	1							
id. hydraté					1					1,7		
Acide arsénieux					1	1	1,6					
Oxyde de cuivre								1,2	1,8			0,6
Phosphate de fer							0,6					
Oxyde de cobalt								0,040				
Oxyde de nickel									0,070		0,2	
Oxyde de fer des battitures											1,6	0,2
Smalt												

V. Emaux

	Blanc		Bleu		Vert	Rose	Jaune	Canari
	clair	gris	clair	foncé				
Sable	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbonate de potasse	16	12	16	16	16	10	10	10
Carbonate de soude		12						
Azotate de potasse		6		8	10	20	20	12
Cryolithe		12	10	12	10	8	12	8
Fluorure de calcium			10			10		10
Cendre d'os	12							
Borax						5	6	10
Minium	20	24	30	30	30	40	40	40
Acide arsénieux	20	16	20	20	20	10	10	10
Grésil d'albâtre	60	60	10					
Alumine			3	3		10	6	12
Oxyde de cuivre			0,15		2			
Oxyde de cobalt				0,2				
Sulfate de cuivre				3				
Uranate de soude					1			
Chromate de potasse					0,5			
Débris de rubis d'or						35		
Débris de verre jaune à l'argent							30	
Sulfure de cadmium								3

LA PURINE ET SES DÉRIVÉS

Synthèses dans le groupe de la purine

Par **M. Emile Fischer**

(*Suite et fin*) (1).

Réduction des purines halogénées

Le passage des purines halogénées aux combinaisons hydrogénées correspondantes peut être effectué le plus commodément en général au moyen d'acide iodhydrique fumant additionné d'iodure de phosphonium. La méthode a été employée d'abord pour la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine et pour la 7.9 diméthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine (2) et a donné de bons résultats pour toutes les purines qui, outre, l'oxygène, renferment de l'azote, du soufre, ou un groupe aminé. Dans un cas seulement, celui de la 2 amino 8 oxy 6 chloropurine, l'action aboutit à 100° à la formation du corps iodé correspondant à la 2 amino 8 oxy 6 iodopurine, et à température plus élevée il se produit une dislocation plus compliquée de la molécule (3).

Dans le cas des chloropurines non oxygénées, l'action de l'acide iodhydrique est beaucoup moins simple. Ainsi la trichloropurine est transformée, même à la température ordinaire, par l'acide iodhydrique fumant en acide hydurinephosphorique avec départ d'un atome de carbone (4). Au contraire, dans le cas de la 7 méthyl 2.6 dichloropurine, la réduction par l'acide iodhydrique à la température ordinaire fournit en petite quantité la 7 méthylpurine (5). Mais le rendement a été si faible que la méthode n'a qu'une valeur médiocre. Nous allons décrire d'une façon plus détaillée la réduction de ces corps à l'état de combinaisons hydrogénées.

Le point de départ est l'observation que l'acide iodhydrique concentré fournit à 0° l'iodopurine qui peut être réduite graduellement par ébullition avec la poudre de zinc et l'eau. Ainsi la trichloropurine fournit sous l'action de l'acide iodhydrique à 0° une diiodopurine ; dans les mêmes conditions la 7 méthyldichloropurine fournit une combinaison monoiodée, et ces deux combinaisons peuvent être transformées très régulièrement par la poudre de zinc respectivement en purine et 7 méthylpurine (6).

Pour les chloropurines elles-mêmes, on peut réaliser une réduction partielle au moyen de la poudre de zinc et de l'eau. Ainsi la 7 méthyldichloropurine et la 7 méthyl trichloropurine peuvent être transformées en 7 méthyl 2 chloropurine et la 9 méthyltrichloropurine subit la même modification. Le produit monochloré qui se forme dans ces conditions peut être transformé en dérivé iodé correspondant par l'acide iodhydrique à 0°, et à son tour le dérivé iodé bouilli avec du zinc et de l'eau est transformé en 9 méthylpurine. Il est bon, dans certains cas, d'augmenter la puissance réductrice du zinc par addition d'ammoniaque.

J'ai indiqué en détail ces observations, parce qu'elles montrent comment on peut arriver à des résultats différents par des modifications, en apparence insignifiantes, des conditions expérimentales.

Coup d'œil sur la préparation et la structure des différents corps puriques

Pour montrer jusqu'à quel point l'édification du groupe purique a été conduite jusqu'ici au moyen des méthodes qui viennent d'être décrites, il me paraît nécessaire de décrire isolément les combinaisons les plus importantes, afin de répéter encore les principes déjà développés qui ont permis d'arriver à leurs formules de structure. Je suivrai pour cela un ordre systématique qui est évident d'après ce qui précède et je commencerai par les oxypurines en tête desquelles se placent les trioxypurines ou acides uriques.

Trioxypurine ou acide urique. — Pour ce qui est relatif à l'acide urique lui-même, on a déjà parlé suffisamment de sa structure. Ceci s'applique également à la nouvelle synthèse au moyen de l'acide pseudo-urique et à sa transformation en trichloropurine au moyen de l'oxychlorure de phosphore. Mes observations sur les dérivés méthylés sont beaucoup plus nombreuses.

Acides monométhyluriques. — On en connaît cinq jusqu'à présent ; quatre d'entre eux ont été étudiés en détail. D'après la date de leur découverte, ils se rangent dans l'ordre suivant :

```
                              AzH — CO
                               |     |
Acide 3 méthylurique           CO    C — AzH
                               |     ‖      >CO
                      (CH³)Az ——— C — AzH
```

Il a été découvert par Hill et Mabery dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'urate acide de plomb. On le prépare (7) beaucoup plus aisément, d'après mon observation, par voie humide en agitant vers 70-80° une solution alcaline d'acide urique avec de l'iodure de méthyle. On l'obtient (8) très pur en

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, juillet 1899, p. 461. — (2) *Berichte*, 17, 332. — (3) *Berichte*, 31, 2621.
(4) *Berichte*, 31, 2546. — (5) *Berichte*, 31, 2550. (6) *Berichte*, 31, 2550. — (7) *Chem. Centralblatt*, 1897, II, 157 et 456. — (8) *Berichte*, 31, 1784.

chauffant la 3 méthylchloroxanthine à 150° avec de l'acide chlorhydrique. Hill et Mabery ont établi qu'il se dédoublait en monométhylalloxane et urée ; il faut en conclure que le groupe méthyle se trouve dans le noyau alloxanique. Il se trouve en position 3 ; nous en avons donné [1], Ach et moi, la preuve en le transformant en méthylchloroxanthine et chlorothéobromine ; car nous établirons ultérieurement que pour la théobromine la position des méthyles est 3.7.

Acide 9 méthylurique [2]

```
AzH — CO
 |     |
 CO    C — AzH
 |     ||      \
 |     ||       CO
 |     ||      /
AzH — C — Az(CH^3)
```

Je l'ai préparé tout d'abord à partir de la 9 méthyltrichloropurine, et ensuite à partir de la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine au moyen d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme encore directement par méthylation de l'acide urique aussi bien par voie sèche au moyen du sel de plomb que par voie humide en employant l'urate alcalin, mais alors en quantité minime. Il se distingue de l'acide 3 méthylurique par sa solubilité beaucoup plus faible dans l'eau chaude et par la plus grande stabilité de son sel ammoniacal. Son dédoublement en alloxane et monométhylurée prouve que le reste méthyl, se trouve dans le noyau imidazol. Enfin, c'est évidemment la combinaison 9 méthylée, puisque, chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se décompose en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et glycocolle. Sous l'action du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore il est transformé à 130° en 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine.

Acide 7 méthylurique

```
AzH — CO
 |     |
 CO    C — AzCH^3
 |     ||       \
 |     ||        CO
 |     ||       /
AzH — C — AzH
```

Je l'ai préparé en chauffant avec l'acide chlorhydrique la 7 méthyltrichloropurine [3] qui se forme au moyen de la théobromine. On l'obtient [4] aussi synthétiquement au moyen de l'acide 7 méthylpseudo-urique. C'est le plus soluble dans l'eau de tous les acides monométhyluriques. En méthylant davantage son sel de plomb il se transforme en acide 3.7 diméthylurique [5]. Sa structure résulte, d'une part, de sa synthèse, d'autre part de son dédoublement en alloxane et méthylurée et en acide carbonique, ammoniaque et sarcosine.

Acide 1 méthylurique [6]

```
(CH^3)Az —— CO
    |        |
    CO       C — AzH
    |        ||      \
    |        ||       CO
    |        ||      /
   AzH — C — AzH
```

Il a été préparé synthétiquement par H. Clemm et moi à partir de la monométhylalloxane en passant par l'acide monométhylpseudo urique. Son sel de magnésium est caractéristique. De son mode de synthèse il résulte que le groupe méthyle se trouve dans le noyau alloxanique, et puisqu'il est tout à fait différent de l'acide 3 méthylurique, en particulier par la façon dont il se comporte vis-à-vis de l'oxychlorure de phosphore, la position 1 pour le groupe méthyle est très vraisemblable, quoiqu'on n'en ait pas jusqu'ici de preuve directe. Cette formule reçoit une certaine confirmation par ce fait que l'acide 1.7 diméthylurique, qui se prépare exactement par le même procédé, a une constitution parfaitement certaine.

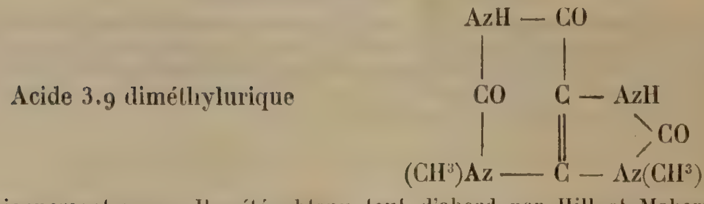
Von Lœben [7] a fait connaître sous le nom d'acide δ méthylurique un cinquième isomère qu'il a obtenu à partir de la monométhylurée par la synthèse de Behrend. Il se forme un produit très vraisemblablement identique avec celui-ci lorsqu'on méthyle l'acide urique par voie humide. D'après l'action de ce dernier vis-à-vis de l'oxychlorure de phosphore, que nous avons décrite plus tard en détail, M. Ach et moi, il renferme très vraisemblablement le groupe méthyle également en 3. Puisqu'il est différent de l'acide 3 méthylurique décrit plus haut, il y a ici un isomère qu'il est très difficile d'expliquer par la chimie de structure et dont l'étude plus approfondie offre par suite un grand intérêt.

Enfin Horbaczewski [8] a obtenu encore un acide méthylurique en fondant la sarcosine avec l'urée. Mais ses données insuffisantes ne permettent pas de juger de l'identité et de la différence de ce produit avec les matières mentionnées plus haut.

Acides diméthyluriques. — Les six isomères de structure que la théorie permet de prévoir ont tous été préparés.

---

(1) *Berichte*, 31, 1981. — (2) *Berichte*, 17, 332 et 1777.
(3) *Berichte*, 28, 2492. — (4) *Berichte*, 30, 563. — (5) *Berichte*, 30, 564. — (6) *Berichte*, 30, 3089.
(7) *Ann. d. chem.*, 298, 181. — (8) *Monatshefte f. chem.*, 1885, 359.



C'est le plus anciennement connu. Il a été obtenu tout d'abord par Hill et Mabery [1] en chauffant l'urate neutre de plomb avec l'iodure de méthyle. Il se forme encore, d'après mon observation, par méthylation de l'acide urique par voie humide, et peut être également préparé à partir de l'acide 3 méthylurique [2]. Comme, d'après les observations de ceux qui l'ont découvert, il se dédouble en monométhylalloxane et monométhylurée et qu'il fournit du glycocolle par dédoublement au moyen d'acide chlorhydrique, le second groupe méthyle doit se trouver dans le noyau imidazol et précisément en position 9. Chauffé à 155° avec de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore il est transformé partiellement en 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine avec départ d'un groupe méthyle [3].

```
                                   AzH — CO
                                    |     |
Acide 7.9 diméthylurique (4)        CO    C — Az — CH³
                                    |     ||       >CO
                                   AzH — C — Az — CH³
```

Il se forme à partir de la 7.9 diméthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine en la chauffant à 130° avec l'acide chlorhydrique ; le perchlorure de phosphore le transforme inversement en même chlorure. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 170° il se décompose en acide carbonique, ammoniaque, méthylamine et sarcosine ; il renferme par conséquent un groupe méthyle en 7. La position du second groupe méthyle résulte de ses relations avec la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine. C'est à cette même conclusion que l'on arrive si l'on tient compte de l'action caractéristique de l'acide azotique ou de l'eau de chlore dans laquelle il se transforme en acide oxy-β-diméthylurique. Le dédoublement par la baryte de celui-ci prouve que les deux méthyles se trouvent dans le même groupe urée. Par méthylation plus complète il fournit l'acide 3 7 9 triméthylurique.

```
                                (CH³)Az — CO
                                    |      |
Acide 1.3 diméthylurique            CO     C — AzH
                                    |      ||      >CO
                                (CH³)Az — C — AzH
```

L'acide 1.3 diméthylurique s'obtient synthétiquement au moyen de diméthylalloxane par l'intermédiaire de l'acide 1.3 diméthylpseudo-urique [5], ce qui fixe sa constitution. Il se forme encore par méthylation de l'acide 1 méthylurique par voie humide et fond vers 410° en se décomposant [6]. Le chlorure de phosphore le transforme en chlorothéophylline [7].

```
                                   AzH — CO
                                    |     |
Acide 3 7 diméthylurique            CO    C — Az — CH³
                                    |     |        >CO
                               (CH³)Az — C — AzH
```

Je l'ai tout d'abord préparé en chauffant avec un alcali la bromothéobromine et c'est encore actuellement la méthode qui permet de l'obtenir le plus facilement [8].

On l'obtient synthétiquement par méthylation de l'acide 7 méthylurique [9]. L'oxychlorure de phosphore le transforme en chlorothéobromine [10] et le perchlorure en 3.7 diméthyl 2.8 dioxy 6 chloropurine [11]. Sa constitution résulte de ses relations avec la théobromine.

```
                               (CH³)Az — CO
                                    |     |
Acide 1.7 diméthylurique            CO    C — Az — CH³
                                    |     ||       >CO
                                   AzH — C — AzH
```

(1) *Americ. chem. Journ.*, 2, 305. — (2) *Berichte*, 32, 268.
(3) *Berichte*, 32, 270. — (4) *Berichte*, 17, 1780. — (5) *Berichte*, 28, 2475 et 30, 560. — (6) *Berichte*, 30, 3604.
(7) *Berichte*, 28, 3138. — (8) *Berichte*, 28, 2480. — (9) *Ber.*, 30, 564. — (10) *Ber.*, 31, 1988. — (11) *Ber.*, 28, 2486.

Il s'obtient synthétiquement à partir de l'acide 1.7 diméthylpseudo-urique ([1]) et peut être transformé par l'oxychlorure de phosphore en chloroparaxanthine ([2]), ce qui fixe sa constitution.

Acide 1.9 diméthylurique ([3])

```
(CH³)Az —— CO
   |       |
   CO      C — AzH
   |       |      >CO
  AzH  —   C — Az(CH³)
```

Le point de départ de sa préparation est la 9 méthyl 6.8 dioxy 2 chloropurine. Par combinaison avec l'aldéhyde formique il se forme une combinaison oxyméthylée dont le sel de potassium traité en solution aqueuse par l'iodure de méthyle fournit la 1.3 diméthyl 7 oxyméthyl 6.8 dioxy 2 chloropurine. Cette combinaison perd le groupe méthoxyl et du chlore, et se transforme en acide 1.9 diméthylurique.

Acides triméthyluriques. — Les quatre isomères de structure que la théorie permet de prévoir ont tous été préparés.

Acide 1.3.7 triméthylurique ou hydroxycaféïne

```
(CH³)Az — CO
   |      |
   CO     C — Az — CH³
   |      ||       >CO
(CH³)Az — C — AzH
```

J'ai tout d'abord obtenu cette combinaison à partir de la caféine en passant par sa combinaison chlorée ou bromée et en la transformant en éthoxycaféine ([4]) par la potasse alcoolique. Ce n'est que quatorze ans plus tard que je l'ai caractérisée comme un dérivé de l'acide urique en la transformant en dérivé tétraméthylé ([5]). Il se produit encore à partir de l'acide 1.3.7 triméthylpseudo-urique ([6]) par ébullition de sa solution aqueuse ou plus rapidement en le chauffant avec des acides étendus. Enfin il peut être obtenu par méthylation directe de l'acide urique à 0° ([7]). Chauffé avec de l'oxychlorure de phosphore ou avec un mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore il se transforme régulièrement en chlorocaféine ([8]). Son attitude vis-à-vis de l'alcoylation est digne de remarque. Si on traite par exemple le sel d'argent par l'iodure d'éthyl il se forme de l'éthoxycafféine ([8]). De même par l'action de l'iodure de méthyle il se forme de la méthoxycaféine ; mais il se produit simultanément de l'acide tétraméthylurique. Enfin si l'on chauffe en agitant la solution aqueuse alcaline d'hydroxycaféine avec l'iodure de méthyle, il se forme en quantité prépondérante de l'acide tétraméthylurique ([8]). C'est, comme on le voit, l'inverse de ce qui se passe pour l'isatine, pour laquelle la méthylation du sel d'argent aboutit de préférence à la forme lactamique.

C'est pour l'hydroxycaféine que fut apportée tout d'abord la preuve certaine que les corps xanthiques renferment une double liaison, car elle se transforme par traitement à l'alcool de son produit d'addition bromé instable en diéthoxyhydroxycaféine ([8]) dont la constitution est la suivante :

```
(CH³)Az ———————— CO
   |              |
   CO     (OC²H⁵)C — Az — CH³
   |              |       >CO
(CH³)Az ———————— C — AzH
                  |
                 OC²H⁵
```

Je reviendrai plus tard sur le dédoublement de ce corps en apocaféine et hypocaféine.

Acide 3.7.9 triméthylurique

```
   AzH — CO
   |      |
   CO     C — Az — CH³
   |      ||       >CO
(CH³)Az   C — Az — CH³
```

Il a tout d'abord été obtenu à partir de la combinaison diméthylée 7.9 par traitement du sel de plomb par l'iodure de méthyle ([9]). Il se forme encore à partir de l'acide 3.7 diméthylurique ([10]) par la même méthode, ce qui établit sa constitution. Il ne fond pas à point fixe ; il fond entre 370 et 380° en se décomposant avec dégagement gazeux, et il donne un sel d'argent stable qui, chauffé avec l'iodure de méthyle, fournit l'acide tétraméthylurique. Chauffée à 145°-150° avec de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore, il perd un groupe méthyle et deux atomes d'oxygène et il se forme la 7.9 diméthyle 8 oxy 2.6 dichloropurine ([11]).

---

(1) *Ber.*, 30, 3095. — (2) *Ber.*, 31, 2622. — (3) E. Fischer et F. Ach. — *Berichte*, 32, 250.
(4) *Ann. d. chem.*, 215, 268. — (5) *Berichte*, 30, 569. — (6) *Berichte*, 30, 567.
(7) F. Ach et moi, nous ferons sur cette formation des communications ultérieures.
(8) *Ann. d. chem.*, 215, 271, 273. — (9) *Berichte*, 17, 1782. — (10) *Berichte*, 28, 2484. — (11) *Berichte*, 28, 2494.

Acide 1.3.9 triméthylurique

```
(CH³)Az — CO
    |      |
   CO     C. AzH
    |     ||     \
    |     ||      CO
    |     ||     /
(CH³)Az — C. Az — CH³
```

Il se forme à partir de la combinaison diméthylée 1.3 par méthylation à l'aide du sel de plomb et se décompose, lorsqu'on le chauffe par l'acide chlorhydrique, à 150° en acide carbonique, méthylamine et glycocolle (1). Il en résulte que le troisième groupe méthyle occupe la position 9. Il réduit la solution ammoniacale d'argent à l'ébullition et se distingue des deux isomères précédemment signalés.

Acide 1.7.9 triméthylurique (2)

```
(CH³)Az — CO
    |      |
   CO     C — Az — CH³
    |     ||      \
    |     ||       CO
    |     ||      /
  AzH  —  C — Az — CH³
```

De même que l'acide 1.9 diméthylurique, il s'obtient à partir de la 9 méthyl 6.8 dioxy 2 chloropurine par méthylation et élimination ultérieure de l'halogène au moyen d'acide chlorhydrique concentré et chaud. Le produit intermédiaire — la triméthyldioxychloropurine — fournit par réduction la 1.7.9 triméthyl 6.8 dioxypurine dont la constitution est établie ; il en résulte la connaissance de la position des groupes méthylés dans l'acide triméthylurique en question.

Acide tétraméthylurique

```
(CH³)Az — CO
    |      |
   CO     C — AzCH³
    |     ||      \
    |     ||       CO
    |     ||      /
(CH³)Az — C — Az — CH³
```

Je l'ai obtenu d'abord (3) à partir du sel d'argent de la combinaison triméthylée 3.7.9, ensuite par méthylation en solution alcaline aqueuse de l'acide urique (4) de l'acide 3 monométhylurique, de l'acide 1.3.9 triméthylurique (5) et de l'acide 1.3.7 triméthylurique (6). En outre, il se produit vraisemblablement dans l'action ultime de l'iodure de méthyle sur tous les autres acides méthyluriques en solution alcaline. Il se distingue de son isomère la méthoxycaféïne par sa stabilité vis-à-vis de l'acide chlorhydrique bouillant.

Par contre, il est complètement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré à 170°, et, dans ces conditions, ne donne pas d'ammoniaque. C'est ainsi qu'on a eu tout d'abord la preuve que dans l'acide urique quatre atomes d'hydrogène peuvent être substitués par des groupes alcoylés de telle manière que chacun d'eux soit relié à un atome d'azote (7).

C'est une combinaison neutre extrêmement altérable par les alcalis ; de même que la caféïne, elle est dédoublée par ceux-ci et transformée partiellement en tétraméthyluréïdine (8). L'accumulation des groupes méthyles cause aussi visiblement la grande solubilité dans l'eau de cette combinaison, qui la distingue de toutes les précédentes. Il faut encore signaler l'action du chlore en solution aqueuse, par laquelle se forme l'allocaféïne. Sa solution chloroformique traitée par le chlore gazeux fournit un autre produit d'oxydation, l'acide oxytétraméthylurique. Chauffé à 160° avec de l'oxychlorure de phosphore, l'acide tétraméthylurique perd un groupe méthyle et se transforme partiellement en chlorocaféïne (9). C'est par cette voie qu'a été opéré pour la première fois le passage de l'acide urique à la caféïne.

Parmi les dérivés de la trioxypurine il faut encore mentionner la méthoxycaféïne ou 1.3.7 triméthyl 2.6 dioxy 8 méthoxypurine, isomère de l'acide tétraméthylurique.

```
(CH³)Az — CO
    |      |
   CO     C — Az — CH³
    |     ||     \
    |     ||      CO
    |     ||     /
(CH³)Az — C — Az — H
```

Elle se forme à partir de la bromo ou de la chlorocaféïne en la chauffant avec de la soude méthylalcoolique (10), ou encore à côté de l'acide tétraméthylurique, par méthylation (11) de l'hydroxycaféïne. Chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle est facilement transformée en hydroxycaféïne. L'éthoxycaféïne se comporte exactement de la même manière (12).

---

(1) *Berichte*, 28, 2478.
(2) *Berichte*, 32, 250 (Fischer et Ach). — (3) *Berichte*, 17, 1784. — (4) *Chem. Centralblatt*, 1897, II, 157.
(5) *Berichte*, 28, 2479. — (6) *Berichte*, 30, 569. — (7) *Berichte*, 17, 1784. — (8) *Berichte*, 30, 3009.
(9) *Berichte*, 30, 3010. — (10) *Berichte*, 17, 1785. — (11) *Berichte*, 30, 569. — (12) *Ann. Chem. Pharm.*, 215, 266.

Dioxypurines

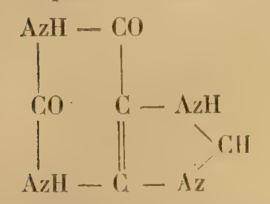
La plus ancienne combinaison de ce groupe est la 2.6 dioxypurine ou *xanthine*; je me suis assez étendu sur son histoire dans ce qui précède ; je me borne à rassembler ici mes propres observations.

Le chlore, en solution chlorhydrique, la dédouble comme l'acide urique en alloxane ( ) et urée. Son sel de plomb chauffé avec l'iodure de méthyle fournit *la théobromine* [2] méthylée ; en solution aqueuse alcaline, elle peut être transformée directement en *caféine* [3]. On l'obtient synthétiquement à partir de la trichloropurine de deux manières. La trichloropurine est transformé, par l'éthylate de sodium en 2.6 diéthoxy 8 chloropurine et celle-ci est transformée par l'acide iodhydrique en xanthine [4] ; ou bien le trichlorure est transformée en diiodopurine par l'acide iodhydrique à 0° et ce corps est transformé ultérieurement en xanthine par chauffage avec l'acide chlorhydrique [5].

Pour caractériser la xanthine et en particulier la distinguer des dioxypurines, le procédé qui me paraît le plus pratique est de la transformer en dérivés caféïques, et j'ai recommandé comme preuve analytique le passage à la bromoxanthine, à la bromocaféïne, à l'éthoxycaféïne ou à l'hydroxycaféïne.

Pratiquement, pour préparer la xanthine, le meilleur procédé est encore celui de Strecker à partir de la guanine. Il est bon d'employer non pas la solution azotique, mais la solution sulfurique que j'ai recommandée ; le rendement est très bon et le produit presque pur [6].

D'après la formule de structure de la xanthine



il peut exister trois dérivés monométhylés, trois dérivés diméthylés et un dérivé triméthylé. Ils sont tous connus si l'on admet pour la 1 méthylxanthine la formule de structure que lui a attribuée celui qui l'a découverte.

Monométhylxanthines. — La plus anciennement connue est l'*hétéroxanthine* ou 7 méthylxanthine, qui a été isolée de l'urine humaine par Salomon. On doit à Krüger et Salomon la fixation de sa formule de constitution ; par méthylation ils l'ont transformée en caféïne et ont prouvé la formation de sarcosine dans son dédoublement par l'acide chlorhydrique. Je l'ai obtenue synthétiquement à partir de la théobromine [7]. Celle-ci, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore à 140°, se transforme en 7 méthyle 2.6 dichloropurine qui, chauffée à 120° avec l'acide chlorhydrique, passe à l'état d'hétéroxanthine.

La 3 méthylxanthine [8] a été obtenue synthétiquement par Ach et moi à partir de l'acide 3 méthylurique. Celui-ci chauffé avec l'oxychlorure de phosphore à 130-140° se transforme en 3 méthylchloroxanthine, qui est réductible par l'acide iodhydrique. Sa structure résulte d'une part de ses relations avec l'acide 3 méthylurique et d'autre part de sa transformation en théobromine par méthylation en solution alcaline.

```
       AzH — CO
        |     |
        CO    C — Az — CH³
        |     ||       \
        |     ||        CH
        |     ||       //
(CH³)Az  —    C — Az
```

La 1 méthylxanthine [9] a été trouvée par Krüger et Salomon dans l'urine. Sa structure résulte de ce qu'elle est différente des deux autres méthylxanthines isomères. La preuve directe n'en a pas été fournie, ni sa synthèse.

Diméthylxanthines. — La plus anciennement connue et la plus importante est la *théobromine* ou 3 7 diméthylxanthine.

Son histoire a déjà été présentée. Sa synthèse à partir de l'acide 3.7 diméthylurique a fourni des arguments décisifs pour la détermination de sa constitution [10]. Chauffé en présence d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore, l'acide 3.7 diméthylurique perd l'atome d'oxygène en position 6 ; le chlorure qui en résulte est transformé par l'action de l'ammoniaque en la combinaison aminée correspondante, la 3.7 diméthyl 6 amino 2.8 dioxypurine. La constitution de celle-ci résulte de l'action du chlore, dans laquelle il ne se forme pas de guanidine.

Par un traitement prolongé à l'oxychlorure de phosphore, l'atome d'oxygène qui se trouve en position, dans cette combinaison est remplacé par un atome de chlore, et par réduction du chlorure ainsi formé, on obtient la 3.7 diméthyl 6 amino 2 oxypurine, qui finalement est transformée par l'acide nitreux en théobromine. J'ai répété ici encore cette conclusion à cause de son importance ; car c'est la constitution de la théobromine qui a permis de conclure à celles de l'acide 3.7 diméthylurique et de l'acide 3 monométhylurique. Nous avons décrit [11] plus tard, Ach et moi, deux autres synthèses plus simples de la théobromine.

L'une repose sur la transformation de l'acide 3.7 diméthylurique en chlorothéobromine par l'action de l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition. Pour l'autre, le point de départ est l'acide 3 méthylurique ; il est transformé d'abord en 3 méthylchloroxanthine, et celle-ci par méthylation fournit la chlorothéobromine. Puisque l'acide 3 méthylurique se forme par méthylation directe de l'acide urique, on est en état de produire la théobromine à partir de celui-ci à l'aide d'opérations relativement simples.

La théobromine a servi à plusieurs reprises de matière première pour l'édification du groupe purique. Sa combinaison bromée que j'ai isolée [12], il y a plusieurs années, fournit par l'action des alcalis l'acide 3.7 diméthylurique [13]. Le traitement par le chlorure de phosphore s'est montré particulièrement utile. Chauffée à 140° avec de l'oxychlorure de phosphore, elle perd deux atomes d'oxygène et un groupe méthyle et se transforme en la 7 méthyl 2.6 dichloropurine à l'aide de laquelle on a pu réaliser la synthèse de l'hétéroxanthine et de la paraxanthine et l'obtention d'un grand nombre d'autres dérivés puriques [14]. Chauffée à 160° avec de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore, elle est encore transformée en 7 méthyltrichloropurine [15] qui a été découverte par cette voie, et dont les métamor-

(1) *Liebigs Ann.*, 215. 310. — (2) *Liebigs Ann.*, 215, 311. — (3) *Berichte*, 21, 2563.
(4) *Berichte*, 30, 2232. — (5) *Berichte*, 31, 2562.
(6) *Ann. Chem.*, 215, 309. — (7) *Berichte*, 30, 2400. — (8) *Berichte*, 31, 1780.
(9) *Zeitschr. für physiol. Chem.*, 24. 384. — (10) *Berichte*, 30, 1839. — (11) *Berichte*, 31, 1980.
(12) *Liebigs Ann.*, 215, 305. — (13) *Berichte*, 28, 2480. — (14) *Berichte*, 30. 2400. — (15) *Berichte*, 28, 2489.

phoses ont permis d'obtenir d'abord l'acide 7 méthylurique et beaucoup d'autres composés. Enfin le traitement de la théobromine par le chlore en solution chloroformique a abouti à des résultats remarquables. Dans ces conditions elle n'est pas transformée, comme la caféine, en son dérivé chloré, mais elle éprouve une dislocation compliquée qui a conduit à une nouvelle dégradation de la théobromine (1).

1.3 *Diméthylxanthine ou théophylline.* — C'est le premier dérivé xanthique dont nous avons réalisé (2) la synthèse, M. Ach et moi, à partir de l'acide 1.3 diméthylurique. Ce dernier est transformé par l'action de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore en chlorothéophylline et celle-ci est réduite ensuite.

1.7 *Diméthylxanthine ou paraxanthine.* — Elle est transformée par méthylation en caféine (3). La position des deux groupes méthyles résulte de cette première synthèse que j'ai effectuée à l'aide de la 7 méthyl 2.6 dichloropurine qui résulte de la théobromine (4). Cette chloropurine sous l'action de l'alcali perd d'abord un atome de chlore et la 7 méthyloxychloropurine qui en résulte donne avec l'ammoniaque une 7 méthylaminooxypurine qui, par oxydation au moyen du chlore, fournit une quantité considérable de guanidine et qui est par conséquent aminée en 2 (schéma I). On en conclut pour la 7 méthyloxychloropurine le schéma II. Celle-ci par méthylation fournit une combinaison diméthylée qui ne peut avoir que la structure indiquée par le schéma III.

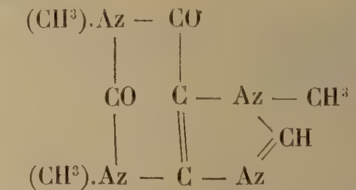
```
          AzH — CO                     AzH — CO                  (CH³)Az — CO
           |     |                      |     |                          |     |
AzH² — C     C — Az — CH³     ClC     C — Az — CH³          ClC     C — Az — CH³
           ||    ||       >CH           ||    ||       >CH               ||    ||       >CH
          Az  —  C — Az                Az  —  C — Az                     Az — C
               I                             II                              III
```

Puisque la combinaison diméthylée fournit la paraxanthine lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique, les groupes méthyles doivent donc s'observer dans celle-ci aux positions 1 et 7. La démonstration est la même que pour la théobromine, et, comme on le voit, les résultats des deux côtés se trouvent en parfait accord.

J'ai décrit en commun avec M. H Clemm (5) une seconde synthèse de la paraxanthine. L'acide 1.7 diméthylurique qui provient lui-même de la monométhylalloxane est transformé en chloroparaxanthine par chauffage avec de l'oxychlorure de phosphore à 135-140°. Le composé chloré est facilement réductible à l'état de paraxanthine. De cette réduction on déduit inversement la constitution de l'acide diméthylurique.

TRIMÉTHYLXANTHINE

1.3.7 triméthylxanthine ou caféine



Puisque l'histoire, la constitution et les dédoublements de la base ont été décrits antérieurement dans ce mémoire, je me bornerai à décrire ses synthèses. La première (6) que j'ai effectuée avec la collaboration de M. Ach repose sur la transformation de l'acide 1.3 diméthylurique en chlorothéophylline ; la méthylation de celle-ci fournit la chlorocaféine dont j'avais déjà effectué antérieurement la réduction à l'état de caféine (7). L'acide 1.3 diméthylurique peut être obtenu lui-même à partir de la diméthylalloxane en passant par l'intermédiaire de la diméthylmalonylurée. *La synthèse totale de la caféine est donc réalisée.*

La seconde synthèse qui a permis d'obtenir tout d'abord la base en partant de l'acide urique consiste à transformer l'acide tétraméthylurique en chlorocaféine (8).

Une troisième synthèse totale consiste à partir de la diméthylalloxane qu'on transforme en acide 1.3.7 triméthylpseudo-urique, puis de celui-ci on passe à l'hydroxycaféine (9).

M Ach et moi avons trouvé plus tard deux autres synthèses qui relient encore la caféine à l'acide urique. Dans l'une on part de l'acide 3 méthylurique ; on passe à la 3 méthylchloroxanthine, puis à la chlorocaféine (10). Dans l'autre on transforme directement l'acide urique en hydroxycaféine par méthylation en solution aqueuse alcaline à basse température.

A tout ceci s'ajoute encore la formation de la caféine par méthylation de la xanthine et des dérivés monométhylés et diméthylés qui peuvent eux-mêmes être obtenus synthétiquement.

On peut attribuer à la xanthine, au lieu de la formule lactamique employée jusqu'ici, la formule lactimique : après ce qui a été dit à propos de l'acide urique, il n'est pas besoin d'autre développement. De celle-ci dérivent ensuite les dérivés oxyalcoylés de la xanthine auxquels se rattachent plusieurs produits chlorés que j'ai préparés. Je ne mentionnerai ici que la 2.6 diéthoxy 8 chloropurine (11) qui a servi pour la première synthèse de la xanthine.

---

(1) E. FISCHER et F. FRANK. — *Berichte*, 30, 2604. — (2) *Berichte*, 28, 3135. — (3) *Berichte*, 38, 2409.
(4) *Berichte*, 30, 2400. — (5) *Berichte*, 31, 2622. — (6) *Berichte*, 28, 3135. — (7) *Ann. de Chem.*, 215, 263.
(8) *Berichte*, 30, 3010. — (9) *Berichte*, 30, 564. — (10) *Berichte*, 31, 1980. — (11) *Berichte*, 30, 2234.

Enfin, on peut s'attendre à rencontrer dans le noyau imidazol de la xanthine la même isomérie que j'ai prouvée dans la purine, l'hypoxanthine et l'adénine. En d'autres termes on pourra trouver les dérivés méthylés de la xanthine qui se déduisent de la formule tautomère I, par exemple une quatrième monométhylxanthine II et une seconde triméthylxanthine III.

```
     AzH — CO                  AzH — CO                      (CH³)Az — CO
      |     |                   |     |                              |    |
I    CO    C — Az        II    CO    C — Az          III            CO   C — Az
      |    ||     \CH           |    ||     \CH                      |    ||     \CH
      |    ||     /             |    ||     //                       |    ||     /
     AzH — C — AzH             AzH — C — Az — CH³            (CH³)Az — C — Az(CH³)
```

On ne connaît jusqu'ici aucun de ces produits, mais je ne doute pas que l'on réussisse un jour à les préparer.

```
                          AzH — CO
                           |     |
6.8 Dioxypurine (1)       CH    C — AzH
                           ||    ||     \CO
                           ||    ||     /
                          Az  — C — AzH
```

Cette dioxypurine se forme par l'action de l'acide nitreux sur la 6 amino 8 oxypurine ; cette dernière résulte de l'action de l'ammoniaque sur la 8 oxy 2.6 dichloropurine suivie de la réduction du corps amino oxychloré obtenu. Sa constitution résulte de ses rapports avec la 6 amino 8 oxypurine qui de son côté a pu être reliée à l'adénine. Cette dioxypurine se distingue facilement de son isomère la xanthine par sa solubilité plus grande dans l'eau chaude, par une aptitude plus nette à la cristallisation, par son instabilité vis-à-vis de l'acide azotique chaud et enfin par l'absence de la réaction de la murexide après destruction par le chlore en solution chlorhydrique.

Les cinq dérivés méthylés ont été préparés.

```
                                 AzH — CO
                                  |     |
7 méthyl 6.8 dioxypurine (2)     CH    C — Az — CH³
                                  ||    ||     \CO
                                  ||    ||     /
                                 Az  — C — AzH
```

On la prépare en chauffant doucement la 7 méthyltrichloropurine avec de la potasse alcoolique, ce qui fournit la 7 méthyl 6.8 diéthoxy 2 chloropurine, puis en réduisant celle-ci au moyen de l'acide iodhydrique. Sa constitution a été déterminée en la transformant en 1.7.9 triméthyl 6.8 dioxypurine.

```
                                 AzH — CO
                                  |     |
9 méthyl 6.8 dioxypurine (3)     CH    C — AzH
                                  ||    ||     \CO
                                  ||    ||     /
                                 Az  — C — AzCH³
```

La 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine donne avec l'ammoniaque la 9 méthyl 8 oxy 6 amino 2 chloropurine. Par l'acide nitreux, on obtient la 9 méthyl 6.8 dioxy 2 chloropurine. Enfin par réduction de celle-ci au moyen de l'acide iodhydrique, on obtient la 9 méthyl 6.8 dioxypurine.

```
                                 AzH — CO
                                  |     |
7.9 diméthyl 6.8 dioxypurine     CH    C — Az — CH³
                                  ||    ||     \CO
                                  ||    ||     /
                                 Az  — C — Az — CH³
```

Cette dioxypurine s'obtient en introduisant un groupe oxéthylique dans la 7.9 diméthyle 8 oxy 2.6 dichloropurine et réduisant ultérieurement à l'acide iodhydrique (4). La structure a été établie également en la transformant en 1.7.9 triméthyle 6.8 dioxypurine (5).

---

(1) *Berichte*, 30, 2218. — (2) *Berichte*, 30, 1850. — (3) *Berichte*, 32, 253.
(4) *Berichte*, 17, 335. — (5) *Berichte*, 30, 1852.

1.9 diméthyl 6 8 dioxypurine (1)

```
(CH³)Az — CO
   |      |
  AzH     C — AzH
   ||     ||     \
   ||     ||      >CO
   ||     ||     /
  Az  —   C — Az — CH³
```

La 9 méthyle 6.8 dioxy 2 chloropurine est combinée à l'aldéhyde formique, puis méthylée. Par ébullition avec l'eau, l'aldéhyde formique est éliminée, et le produit 1.9 diméthyle 6.8 dioxy 2 chloropurine est soumis à la réduction.

1.7.9 triméthyl 6.8 dioxypurine

```
(CH³)Az — CO
   |      |
  CH      C — Az — CH³
   ||     ||     \
   ||     ||      >CO
   ||     ||     /
  Az  —   C — Az — CH³
```

Elle résulte de la méthylation ultime tant de la 7 méthyle 6.8 dioxypurine et de la 7.9 diméthyle 6.8 dioxypurine (2) que de la 6.8 dioxypurine elle-même (3) et se forme aussi par réduction de la 1 7.9 triméthyle 6 8 dioxy 2 chloropurine (4).

La 2.8 dioxypurine est encore inconnue, mais on connaît deux de ses dérivés méthylés.

3.7 diméthyl 2.8 dioxypurine

```
      Az = CH
      |     |
      CO    C — Az — CH³
      |     ||     \
      |     ||      >CO
      |     ||     /
(CH³)Az  —  C — AzH
```

Cette combinaison nommée antérieurement β dioxydiméthylpurine se forme à partir de l'acide 3.7 diméthylurique. Par traitement avec le mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore, on remplace par du chlore l'atome d'oxygène en position 6, puis on réduit par l'acide iodhydrique (5). Sa constitution résulte de sa formation.

3.7.9 triméthyl 2.8 dioxypurine

```
      Az = CH
      |     |
      CO — C — AzCH³
      |     ||     \
      |     ||      >CO
      |     ||     /
(CH³)Az  —  C — AzCH³
```

Cette combinaison se forme par méthylation plus complète de la précédente (6).

Ces deux corps se distinguent également des xanthines par l'absence de la réaction de la murexide après dédoublement par le chlore en solution chlorhydrique.

Monoxypurines

On n'a trouvé jusqu'ici comme produit naturel que l'*hypoxanthine* ou 6 oxypurine.

Hypoxanthine ou 6 oxypurine

```
 HAz — CO
  |     |
  CH    C — Az — H
  ||    ||     \
  ||    ||      >CH
  ||    ||     //
  Az —  C — Az
```

Je l'ai obtenue synthétiquement à partir de la trichloropurine. Traitée par la potasse aqueuse ou alcoolique, elle prend tout d'abord l'halogène en position 6 et fournit respectivement la 6 oxy 2.8 dichloropurine ou la 6 éthoxy 2.8 dichloropurine ; ces deux corps peuvent être transformés ultérieurement par réduction iodhydrique en hypoxanthine (7).

Un autre processus conduit de la trichloropurine à l'hypoxanthine en passant par l'adénine. Sa constitution résulte de ses relations avec l'adénine, de laquelle elle dérive par traitement à l'acide nitreux. Pour l'identifier, le meilleur moyen, d'après mes recherches, est de la transformer dans le produit diméthylé de Krüger ; il a un point de fusion caractéristique et fournit avec l'iodure de sodium une combinaison spécifique. J'ai employé cette réaction en particulier pour démontrer l'identité du produit synthétique avec le constituant de l'extrait de viande (8).

(1) *Berichte*, 22, 538. — (2) *Berichte*, 30, 2219. — (3) *Berichte*, 32, 255. — (4) *Berichte*, 28, 2487.
(5) *Berichte*, 30, 1853. — (6) *Berichte*, 30, 2226. — (7) *Berichte*, 30, 2232. — (8) *Berichte*, 30, 2409.

La théorie prévoit trois formes isomériques pour les dérivés monométhylés de l'hypoxanthine dans lesquels le groupe alcoolique est relié à l'azote : on n'en connaît que deux.

7 méthyl 6 oxypurine
ou
7 méthyl hypoxanthine

```
AzH — CO
 |     |
CH    C — Az — CH³
 ‖     ‖       ⟩CH
Az —  C — Az
```

Ce corps a été préparé à partir de la 7 méthyl 2.6 dichloropurine par traitement avec un alcali et réduction ultérieure de la 7 méthyl 6 oxy 2 chloropurine formée (1). Il se forme encore par l'action de l'acide nitreux (2) sur la 7 méthyladénine. On le caractérise comme dérivé de l'hypoxanthine par transformation en dérivé diméthylé.

9 méthyl 6 oxypurine
ou
9 méthylhypoxanthine

```
AzH — CO
 |     |
CH    C — Az
 ‖     ‖     ⟩CH
Az —  C — Az — CH³
```

Ce corps se forme à partir de la 9 méthyladénine par l'action de l'acide nitreux (3).

La théorie prévoit deux diméthyl 6 oxypurines ; on n'en a étudié d'une façon complète qu'une seule jusqu'ici.

1.7 diméthyl 6 oxypurine

```
CH³Az — CO
   |     |
  CH    C — Az — CH³
   ‖     ‖       ⟩CH
  Az — C — Az
```

Elle a d'abord été obtenue par Krüger (4) à partir de l'hypoxanthine, puis par moi à partir de la 7 méthylhypoxanthine (5) et aussi par méthylation et réduction (6) ultérieure de la dichlorohypoxanthine. Krüger a indiqué que cette combinaison fournit de la sarcosine par dédoublement chlorhydrique (7).

La combinaison diméthylée 1.9 isomère se forme selon toute vraisemblance par méthylation de la 7 méthylhypoxanthine (8).

8 oxypurine

```
Az = CH
 |    |
CH   C — AzH
 ‖    ‖      ⟩CO
Az — C — AzH
```

La 8 oxypurine a été obtenue par Ach et moi dans la réduction de la 8 oxy 2.6 dichloropurine qui se forme por l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'urate de potassium (9). Elle se distingue de l'hypoxanthine par sa fusibilité (vers 317°) et sa plus grande solubilité dans l'eau (12 parties à peu près à 100°).

Les dérivés méthylés prévus par la théorie sont tous connus. Le plus ancien de ceux-ci est la 9 méthyl 8 oxypurine (formule I) que j'ai obtenue par réduction de sa combinaison dichlorée (point de fusion 233°) (10). La 7 méthyle 8 oxypurine (formule II) (antérieurement β-oxyméthypurine) se forme de la même manière (11). Elle fond à 266-267° et se dissout dans 5 à 6 parties d'eau bouillante.

La 7.9 diméthyl 8 oxypurine (formule III) se forme également par réduction de sa combinaison dichlorée (12). Cette dernière peut être obtenue dans la méthylation ultime des dérivés dichlorés des trois corps précédents (13).

```
Az = CH                    Az = CH                       Az = CH
 |    |                     |    |                        |    |
HC   C — AzH               CH   C — Az — CH³             HC   C — Az — CH³
 ‖    ‖      ⟩CO            ‖    ‖           ⟩CO           ‖    ‖           ⟩CO
Az — C — AzCH³             Az — C — AzH                  Az — C — Az — CH³
      I                          II                            III
```

(1) *Berichte*, 30, 2409.— (2) *Berichte*, 31, 113.— (3) *Berichte*, 31, 113.— (4) *Zeitschr f. physiol. Chem.* 18, 436.
(5) *Berichte*, 30, 2411. — (6) *Berichte*, 30, 2230. — (6) *Zeitschr f. physiol. Chem.* 18, 456.
(8) *Brichte*, 31, 115. — (9) *Berichte*, 30, 2213. — (10) *Berichte*, 17, 332. — (11) *Berichte*, 28, 2491.
(12) *Berichte*, 17, 335. — (13) *Berichte*, 17, 333, 28, 2490, 30, 2211.

Quant à la 2 oxypurine, elle est encore inconnue et on n'en connaît qu'un dérivé méthylé.

7 méthyl 2 oxypurine

```
Az = CH
|    |
CO   C — Az — CH³
|    ‖      \
|    ‖       CH
|    ‖      //
AzH—C — Az
```

Elle se forme à partir de la combinaison chlorée ou iodée correspondante par traitement au moyen d'un alcali (¹).

Monaminopurines. — Les considérations qui ont été développées à propos des monoxypurines s'appliquent également *a priori* à la structure des monaminopurines. Il peut se présenter ici, en particulier, des phénomènes de tautomérie : l'exemple de l'adénine (6 aminopurine) le montre. On peut lui attribuer quatre formules :

```
Az = C — AzH²      Az = C — AzH²      AzH — C = AzH      AzH — C = AzH
|    |             |    |             |     |            |     |
CH   C — AzH       CH   C — Az        CH    C — AzH      CH    C — Az
‖    ‖     \       |    ‖     \\      ‖     |     \      ‖     |     \\
‖    ‖      CH     |    ‖      CH     ‖     |      CH    ‖     |      CH
‖    ‖     //      |    ‖     /       ‖     |     //     ‖     |     /
Az — C — Az        Az — C — AzH       Az —— C — AzH      Az —— C — AzH
     I                  II                  III                IV
```

Jusqu'à présent l'on connaît deux dérivés méthylés de l'adénine qui renferment l'alcoyle en positions 7 ou 9 ; de celles-ci la combinaison 9 se forme avantageusement par méthylation directe de la base.

Me fondant sur l'indifférence des deux combinaisons méthylées vis-à-vis des alcalis, j'ai cru pouvoir conclure en toute vraisemblance que les formules III et IV sont moins acceptables que les deux autres. Car, d'après l'expérience acquise, la présence du groupe iminé entraînait comme conséquence la solubilité dans l'alcali. Cette conclusion est encore appuyée sur ce fait que la diméthylguanine que nous décrirons plus tard, et dans laquelle le caractère électronégatif du système est encore accentué par la teneur en oxygène, conserve malgré cela la même indifférence vis-à-vis des alcalis. Pour ces raisons j'ai adopté les formules amidées pour l'adénine, la guanine et les produits analogues. Au contraire, les formules I et II sont également admissibles ; pour des raisons de pure commodité j'adopterai la première.

6 aminopurine (adénine)

```
Az = C — AzH²
|    |
CH   C — AzH
‖    ‖     \
‖    ‖      CH
‖    ‖     //
Az — C — Az
```

J'ai trouvé deux moyens pour réaliser sa synthèse à partir de l'acide urique. Dans l'une on passe par l'intermédiaire de la trichloropurine à la 6 amino 2.8 dichloropurine, et de celle-ci par réduction à l'adénine (²). Cette réaction est presque quantitative et son exécution est si facile qu'elle se prête à la préparation de la base. Dans l'autre méthode (³) on transforme la 8 oxy 2.6 dichloropurine provenant de l'acide urique en 6 amino 8 oxy 2 chloropurine par l'action de l'ammoniaque, et on élimine de celle-ci le dernier atome d'oxygène au moyen du chlorure de phosphore. Il se forme alors vraisemblablement la 6 amino 2.8 dichloropurine, mais mélangée à une telle quantité de produits de décomposition qu'on n'a pu jusqu'ici l'en isoler. Mais, par réduction iodhydrique, le produit brut donne l'adénine. Le procédé ne convient pas pour préparer la base, mais avec ses dérivés méthylés il fournit de bons résultats.

On a préparé jusqu'aujourd'hui deux méthyladénines :

9 méthyl 6 aminopurine
9 méthyladénine

```
Az = C — AzH²
|    |
CH   C — Az
‖    ‖     \\
‖    ‖      CH
‖    ‖     /
Az — C — Az — CH³
```

Krüger l'a préparée le premier par méthylation de l'adénine. Je l'ai obtenue d'une manière analogue en méthylant la dichloradénine et réduisant ensuite (⁴). On peut la préparer aussi à partir de la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine ; par l'ammoniaque on obtient la 9 méthyl 6 amino 8 oxy 2 chloropurine ; le chlorure de phosphore permet de passer à la 9 méthyl 6 amino 2.8 dichloropurine qui, par réduction, fournit la 9 méthyladénine (³). Cette synthèse donne de si bons résultats qu'elle peut servir à préparer

(1) *Berichte*, 31, 2554. — (2) *Berichte*, 30, 2238. — (3) *Berichte*, 31, 194. — (4) *Berichte*, 30, 2250.

la base. J'ai réalisé une troisième synthèse de cette combinaison en effectuant une double décomposition entre l'ammoniaque et la 9 méthyltrichloropurine ; il se produit un mélange de corps aminés dans lequel la 9 méthyl 6 amino 2.8 dichloropurine se trouve en prépondérance ([1]). La 9 méthyladénine fond à 308°-310° (corr.). L'acide nitreux ([2]) la transforme en l'hypoxanthine correspondante qui a été trouvée de cette manière ; chauffée avec les acides minéraux à 180° elle est complètement décomposée : il se forme alors de la méthylamine (Krüger) ([3]) et du glycocolle (Fischer) ([4]).

```
                                Az — C — AzH²
                                |    |
7 méthyl 6 aminopurine          CH   C — Az — CH³
   7 méthyladénine              ||   ||      \
                                ||   ||       >CH
                                ||   ||      //
                                Az — C — Az
```

Elle se forme par le même mode de synthèse à partir de la 7 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine. On l'obtient plus commodément à partir de la 7 méthyl 2.7 dichloropurine par action de l'ammoniaque et réduction ultérieure de la 7 méthylaminochloropurine. L'acide nitreux la transforme en 7 méthylhypoxanthine ([5]). Point de fusion 351° (corr.). Les deux méthyladénines sont indifférentes vis-à-vis des alcalis qui les précipitent de leurs solutions aqueuses. On préparera vraisemblablement par l'action de la méthylamine sur la trichloropurine une troisième méthyladénine isomère des précédentes renfermant le groupement alcoylique dans le groupe aminé. Je n'ai pas effectué l'expérience parce qu'elle ne me paraît pas offrir pour le moment un intérêt considérable.

Quant aux isomères encore inconnus de l'adénine, la 8 aminopurine et la 2 aminopurine, on n'en connaît qu'un dérivé méthylé :

```
                                Az = CH
                                |    |
7 méthyl 8 aminopurine          CH   C — Az — CH³
                                ||   ||      \
                                ||   ||       >CH
                                ||   ||      //
                                Az — C — Az
```

Elle a été obtenue à l'aide de la 7 méthyltrichloropurine ([6]). Elle est également insoluble dans les alcalis et se distingue nettement de ses isomères par sa faible solubilité dans l'eau et l'absence de point de fusion.

```
                                      Az = CH
                                      |    |
7 méthyl 2 aminopurine        (AzH²) C    C — Az — CH³
                                      ||   ||      \
                                      ||   ||       >CH
                                      ||   ||      //
                                      Az — C — Az
```

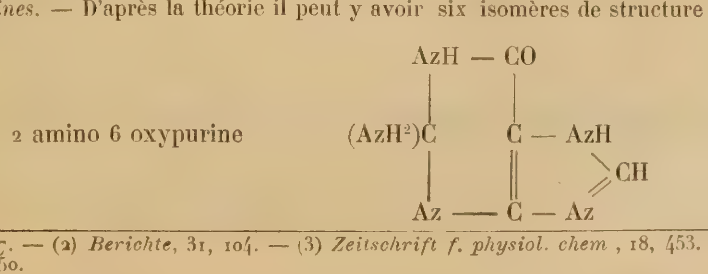
Elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur la 7 méthyl 2 iodopurine (ou son homologue chloré) ; elle a un point de fusion plus bas que ses isomères 283° (corr.) et une solubilité plus grande dans l'eau.

Des diaminopurines on ne connaît également qu'un dérivé méthylé :

```
                                      Az = C — AzH²
                                      |    |
7 méthyl 2.6 diaminopurine    (AzH²) C    C — Az — CH³
                                      ||   ||      \
                                      ||   ||       >CH
                                      ||   ||      //
                                      Az — C — Az
```

On l'obtient en chauffant à 160° avec de l'ammoniaque aqueuse ([7]), la 7 méthyl 2.6 dichloropurine ; c'est une base monoacide qui ne possède aucune propriété particulière ([8]). Les mêmes méthodes qui ont été employées à préparer les aminopurines et les oxypurines peuvent servir à la synthèse d'u corps renfermant à la fois les deux fonctions

Aminomonoxypurines. — D'après la théorie il peut y avoir six isomères de structure ; on en connaît trois.



(1) *Berichte*, 32, 267. — (2) *Berichte*, 31, 104. — (3) *Zeitschrift f. physiol. chem.*, 18, 453.
(4) *Berichte*, 30, 2250.
(5) *Berichte*, 31, 117. — (6) *Berichte*, 30, 1857. — (7) *Berichte*, 31, 2555. — (8) *Berichte*, 31, 118.

C'est la *guanine*. Son histoire a été retracée antérieurement; comme observation personnelle, je n'ai rien à ajouter si ce n'est la transformation perfectionnée en xanthine (1) et la synthèse (2) à laquelle a servi la dichlorohypoxanthine. Cette dernière fournit par traitement à l'ammoniaque une aminoxychloropurine qui ne peut être purifiée mais dont la réduction iodhydrique donne la guanine. La structure de la guanine résulte, d'une part de ses relations avec la xanthine, et d'autre part de la formation de guanidine par l'action du chlore en solution chlorhydrique.

La méthylation de la base au moyen d'alcali et d'iodure de méthyle fournit différents produits cristallisés très solubles, mais n'a pas été suffisamment approfondie. En conséquence on ne connait que deux dérivés méthylés obtenus par une autre voie.

```
                          AzH — CO
                           |     |
7 méthylguanine    (AzH²)C       C — Az(CH³)
                          ||     ||        \
                          ||     ||         >CH
                          ||     ||        //
                          Az ——  C — Az
```

Elle a été préparée tout d'abord par l'action de l'ammoniaque sur la 7 méthyl 6 oxy 2 chloropurine (3). Mais, chose remarquable, elle se forme aussi par l'action des alcalis sur la 7 méthyl 6 aminochloropurine. Cette réaction qui apparaît tout d'abord comme une migration moléculaire peut être expliquée plus simplement par l'hypothèse que le noyau purique se rompt dans la dissolution entre l'azote 1 et le carbone 6 et se referme ensuite par introduction du groupe aminé fonctionnant jusque-là comme une chaîne latérale (4). Effectivement, par dédoublement sous l'action du chlore en solution chlorhydrique, la 7 méthylguanine fournit également la guanidine.

La présence de la base dans l'urine a été établie par Krüger et Salomon (5).

```
                             (CH³)Az — CO
                                 |      |
1.7 diméthylguanine (6)   (AzH²)Az      C — Az — CH³
                                ||      ||       \
                                ||      ||        >CH
                                ||      ||       //
                                Az  —   C — Az
```

Ses modes de formation sont analogues aux précédents; il en est de même du dédoublement par l'action du chlore, dans lequel se forme la méthylguanidine. La diméthylguanine est la seule aminoxypurine connue jusqu'ici qui ait un point de fusion 343-345° (corr.).

Enfin elle se distingue de ses homologues par sa grande solubilité dans l'eau chaude. Il faut encore signaler son insolubilité dans les alcalis, d'où j'ai conclu que cette base ne renfermait aucun groupe imidé. Chauffée avec un alcali étendu elle est rapidement décomposée (7).

```
                           Az = C — AzH²
                           |    |
6 amino 2 oxypurine        CO   C — AzH
                           |    ||      \
                           |    ||       >CH
                           |    ||      //
                          HAz — C — Az
```

Elle a été obtenue synthétiquement par introduction d'un groupe éthoxylé dans la dichloradénine et réduction ultérieure (8). Elle est très semblable à la guanine au point de pouvoir être confondue avec elle. Il apparaît cependant une différence très nette dans l'action du chlore qui l'oxyde rapidement en sotution chlorhydrique sans fournir de guanidine. Sa constitution découle, d'une part de ses relations avec l'adénine, d'autre part de sa distinction d'avec la 6 amino 8 oxypurine.

```
                                          Az = C — AzH²
                                          |    |
3.7 diméthyl 6 amino 2 oxypurine          CO   C — Az — CH³
                                          |    ||       \
                                          |    ||        >CH
                                          |    ||       =
                                    (CH³)Az —  C — Az
```

C'est son unique dérivé; il a joué un rôle dans la première synthèse de la théobromine (9).

(1) *Ann. d. chem.*, 215, 309 — (2) *Berichte*, 30, 2251.
(3) *Berichte*, 30, 2411. — (4) *Berichte*, 21, 542. — (5) *Zeitschr. f. physiol. chem*, 36, 389.
(6) *Berichte*, 30, 2413. — (7) *Berichte*, 31, 3270. — (8) *Berichte*, 30, 2245. — (9) *Berichte*, 30, 1843.

6 amino 8 oxypurine

```
Az == C — AzH²
|     |
CH    C — AzH
||    ||      \
              >CO
||    ||      /
Az —  C — AzH
```

Cette base se forme à partir de la 8 oxy 2.6 dichloropurine, en la chauffant à 150° avec de l'ammoniaque alcoolique et réduisant ultérieurement la combinaison aminoxychlorée correspondante [1]. Sa constitution se déduit de ses relations avec la 6 amino 2.8 dioxypurine [2] qui, par oxydation au moyen de chlore, ne fournit pas de guanidine et ne renferme pas, par conséquent, le groupe aminé en position 2. La base se distingue de ses isomères par sa plus grande sensibilité à l'action de la solution ammoniacale d'argent.

Aminodioxypurines. — Sur les trois modifications théoriquement possibles on en a isolé deux et on connaît plusieurs dérivés méthylés de la troisième. Ces combinaisons se rapprochent de l'acide urique par leurs propriétés. Comme lui, elles sont très peu solubles dans l'eau et se décomposent sans fondre ; elle résistent beaucoup moins que les aminomonoxypurines à l'action des agents oxydants. Traitées par le chlore, celles qui renferment le groupe aminé en 2 fournissent seules la guanidine.

2 amino 6.8 dioxypurine

```
   AzH — CO
   |     |
AzH²C    C — AzH
   ||    ||     \
                 >CO
   ||    ||     //
   Az —— C — Az
```

Elle se forme à partir de l'acide aminopseudo-urique qui a été obtenu par Traube à l'aide de la guanidine par une méthode analogue à celle qui fournit l'acide pseudo-urique. Elle se forme aussi lorsqu'on soumet à une chauffe prolongée à 100° la bromoguanine avec de l'acide chlorhydrique fumant [3].

6 amino 2.8 dioxypurine

```
Az == C — AzH²
|     |
CO    C — AzH
|     ||      \
               >CO
|     ||      //
AzH — C — AzH
```

Elle se prépare en chauffant avec de l'acide chlorhydrique à 125° [4] soit la 6 aminodichloropurine (dichloradénine) soit la 6 amino 8 oxy 2 chloropurine. L'observation, qu'elle ne fournit pas de guanidine par l'action du chlore, a conduit à des conséquences importantes relativement à la constitution de l'adénine et de l'hypoxanthine.

Les dérivés sont :

la 7 méthyl 6 amino 2.8 dioxypurine [5]

```
Az == C — AzH²
|     |
CO    C — Az — CH³
|     ||      \
               >CO
|     ||      //
AzH — C — AzH
```

la 3.7 diméthyl 6 amino 2.8 dioxypurine [6]

```
       Az == C — AzH²
       |     |
       CO    C — Az — CH³
       |     ||      \
                      >CO
       |     ||      //
(CH³)Az — C — AzH
```

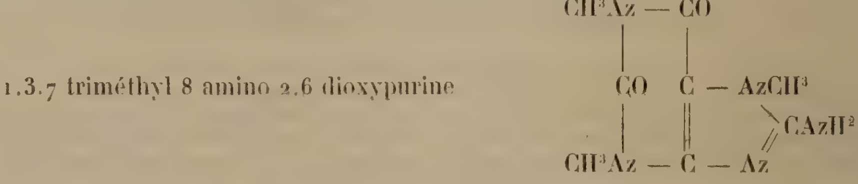
qui a été utilisée dans la première synthèse de la théobromine. Le dédoublement par le chlore ne fournit pas de méthylguanidine : ce fait est décisif pour la fixation de sa structure. Ce résultat a conduit ensuite à des conclusions importantes sur la position des deux méthyles dans la théobromine.

(1) *Berichte*, 30, 2215. — (2) *Berichte*, 30, 2243. — (3) *Berichte*, 30, 572. — (4) *Berichte*, 30, 2243.
(5) *Berichte*, 31, 115. — (6) *Berichte*, 30, 1840.

7 méthyl 8 amino 2.6 dioxypurine

```
AzH — CO
 |     |
CO     C — AzCH³
 |     ||       \
 |     ||        CAzH²
 |     ||       //
AzH — C — Az
```

Elle se forme à partir de la 7 méthyltrichloropurine par action de l'ammoniaque et chauffe à 130° avec de l'acide chlorhydrique concentré de la méthylaminodichloropurine qui en résulte tout d'abord [1]. La position du groupe aminé résulte de ses relations avec la 7 méthyl 8 aminopurine.



1.3.7 triméthyl 8 amino 2.6 dioxypurine

```
CH³Az — CO
 |       |
CO       C — AzCH³
 |       ||       \
 |       ||        CAzH²
 |       ||       //
CH³Az — C — Az
```

C'est l'*aminocaféine* et le premier dérivé aminé artificiel de la purine.

Je l'ai obtenu en chauffant la bromocaféine avec de l'ammoniaque à la température de 130° [2]. L. Cramer a préparé ultérieurement d'autres combinaisons avec la méthylamine et l'aniline [3].

Des trois diaminooxypurines possibles on n'en connaît qu'une :

2.6 diamino 8 oxypurine

```
       Az = C — AzH²
       |     |
(AzH²)C      C — AzH
       ||    ||      \
       ||    ||       CO
       ||    ||      /
       Az — C — AzH
```

Elle se forme à partir de la 8 oxy 2.6 dichloropurine chauffée avec de l'ammoniaque aqueuse à 150° [4]. Elle est également très peu soluble dans l'eau et n'a pas de point de fusion ; elle se sépare des aminodioxypurines par une basicité plus énergique et par suite par une stabilité plus grande de ses sels.

Les hydrazinopurines se forment encore plus facilement que les combinaisons aminées en traitant les combinaisons halogènes par une solution aqueuse d'hydrazine, et présentent comme on devait s'y attendre les propriétés des bases hydraziniques primaires.

1.3.7 triméthyl 8 hydrazino 2.6 dioxypurine

```
(CH³)Az — CO
    |      |
   CO      C — Az — CH³
    |      ||         \
    |      ||          C -- AzHAzH²
    |      ||         //
(CH³)Az — C — Az
```

C'est la plus ancienne de ces bases ; l'hydrazinocaféine. C'est sur mon conseil que Cramer a préparé cette base [5] ; à ses données je puis ajouter qu'elle peut être partiellement transformée en caféine par ébullition avec une solution de sulfate de cuivre.

La 7 méthylhydrazinochloropurine a été obtenue souillée d'un corps hydrazinique en traitant la 7 méthyl 2.6 dichloropurine avec une solution aqueuse étendue d'hydrazine [6].

Thiopurines [7]. — Ces bases sont très semblables aux oxypurines. Elles se forment extrêmement aisément par l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium sur les combinaisons halogénées. Ainsi, la trichloropurine qui, chauffée avec un alcali à 100°, ne perd qu'un atome de chlore se transforme directement en *trithiopurine* correspondant à l'acide urique par le même traitement avec un excès de sulfhydrate. On peut hésiter pour cette combinaison, comme pour l'acide urique, entre les deux formules :

```
AzH — CS                        Az = C — SH
 |     |                         |     |
CS     C — AzH          et   (HS)C     C — AzH
 |     ||      \                 |     ||      \
 |     ||       CS               |     ||       CSH
 |     ||      /                 |     ||      //
AzH — C — AzH                   Az — C — Az
```

En tenant compte de la façon dont se comporte la trithiopurine dans la méthylation, et de sa similitude avec d'autres combinaisons sulfhydriles, j'ai donné l'avantage à la seconde formule.

A part la couleur jaune, la substance présente beaucoup de similitude avec l'acide urique. En parti–

(1) *Berichte*, 30, 1840. — (2) *Ann. chem. pharm.*, 215, 265. — (3) *Berichte*, 27, 3089.
(4) *Berichte*, 30, 2217. — (5) *Berichte*, 27, 3050. — (6) *Berichte*, 31, 120. — (7) *Berichte*, 31, 431.

culier elle est décomposée aussi facilement que lui par le chlore et l'acide azotique ; mais alors elle ne donne qu'une faible quantité d'alloxane et ne présente que faiblement la réaction de la murexide.

Son unique dérivé alcoylé est jusqu'ici le suivant :

7 méthyltrithiopurine

```
       Az = C — SH
       |    |
   (SH)C    C — Az — CH³
       ‖    ‖        \
       ‖    ‖         CSH
       ‖    ‖        //
       Az — C — Az
```

Il résulte de la même réaction effectuée sur la 7 méthyltrichloropurine et possède à peu près les mêmes propriétés. On en fait dériver la 7 méthyl 2.6 dithiopurine et la 7 méthyl 6 thiopurine.

Pour préparer cette dernière on part de la 7 méthyl 2.6 dichloropurine. Agitée avec la solution de sulfhydrate de sulfure de potassium à la température ordinaire elle perd seulement un atome de chlore, la méthylthiochloropurine ainsi obtenue peut être aisément réduite à la manière habituelle par l'acide iodhydrique. Le produit ainsi préparé renferme le groupe thio en position 6, car, chauffé avec de l'acide azotique étendu: il se transforme en 7 méthyl 6 oxypurine.

La 7 méthyl 6 thiopurine analogue peut être obtenue par la même réaction à partir de la 7 méthyltrichloropurine. En outre, il se forme en même temps une combinaison isomère qui renferme vraisemblablement le groupe sulfuré en position 8.

Si on effectue à 100° l'action du sulfhydrate de sulfure de potassium sur la 7 méthyl 2.6 dichloropurine, deux atomes d'halogène sont remplacés par le groupe SH et le produit formé est la 7 méthyl 2.6 dithiopurine. Enfin on peut encore préparer des oxythiopurines mixtes dont je citerai comme le représentant le plus intéressant :

2.6 dioxy 8 thiopurine

```
  AzH — CO
  |     |
  CO    C — AzH
  |     ‖       \
  |     ‖        C(SH)
  |     ‖       //
  AzH — C — Az
```

Ce corps se forme en chauffant à 120° la bromoxanthine avec le sulfhydrate de sulfure de potassium et est identique avec l'acide urosulfurique préparé d'une autre manière par Nenck.

C'est encore avec plus de facilité que se forme à partir de la bromocaféine ou de la chlorocaféine le dérivé triméthylé de la combinaison précédente [1].

Purines halogénées

Trichloropurine

```
      Az — C. Cl
      |    |
   ClC    C — AzH
      ‖    ‖       \
      ‖    ‖        CCl
      ‖    ‖       //
      Az — C — Az
```

En tête des purines halogénées se place la trichloropurine dont la synthèse a joué le rôle le plus important dans la synthèse des corps naturels appartenant à la série purique. Elle se forme par l'action de l'oxychlorure de phosphore à 150° ou 160° sur l'acide urique [2] ou la 8 oxy 2.6 dichloropurine et se dissout assez facilement dans l'eau et l'alcool. Dans l'eau elle cristallise avec cinq molécules d'eau de cristallisation ; c'est la teneur la plus élevée en eau qui ait été observée dans un corps simple de ce groupe. C'est un acide fort dont les sels ne sont pas décomposés par l'acide acétique. Par suite de la formation des sels elle cède son chlore à l'alcali ou à l'ammoniaque plus difficilement que ses dérivés méthylés. Dans la méthylation elle fournit un mélange des méthyltrichloropurines 7 et 9 ; elle présente ainsi visiblement dans le noyau imidazolique la tautomérie signalée à plusieurs reprises antérieurement.

Le départ des halogènes se produit de façon très différente suivant la nature des agents chimiques employés. Par ébullition avec les acides minéraux c'est l'atome en position 8 qui est tout d'abord éliminé et il se forme la 8 oxy 2.6 dichloropurine, qui, par chauffe prolongée avec les acides minéraux, perd les deux autres autres atomes de chlore et se transforme en acide urique [3]. L'alcali aqueux agit

---

(1) Cette substance, qui n'a pas été décrite jusqu'ici, et que l'on peut désigner par le nom de *théocaféine*, peut être obtenue comme il suit : 1 partie de chlorocaféine est chauffée au bain marie pendant plusieurs heures avec 15 parties d'une solution normale de KSH jusqu'à ce que tout soit dissous. Par acidification la théocaféine se précipite presque quantitativement et est purifiée par de nombreuses cristallisations dans une grande quantité d'alcool chaud. Elle forme des aiguilles incolores de composition $C^8H^9Az^4O^2SH$ (trouvé Az 24, 41, calculé 24, 78) qui fondent à 316° (corr.) en se décomposant légèrement. Si on les met en suspension dans l'acide chlorhydrique à 20 $^0/_0$ et que l'on ajoute en agitant vivement, du nitrite de sodium, ces aiguilles se dissolvent et il se forme de la caféine qui a été isolée à la manière habituelle.

(2) *Berichte*, 30, 2220. — (3) *Berichte*, 30, 2211.

très lentement à la température habituelle ; à 100°, au contraire, l'atome de chlore qui se trouve en position 6 est assez rapidement remplacé par l'hydroxyle avec formation de chlorohypoxanthine (1). La potasse alcoolique agit à la température ordinaire d'une manière analogue avec formation de 6 éthoxy 2.8 dichloropurine.

Celle-ci chauffée avec la lessive alcoolique à 100° perd aussi l'atome de chlore qui se trouve en position 2 et il en résulte la 2.6 diéthoxy 8 chloropurine qui a été utilisée à la synthèse de la xanthine (2). L'ammoniaque aqueuse agit dans le même sens que l'alcali. Elle produit à 100° la 6 amino 2.8 dichloropurine (dichloradénine) (3). Le sulfhydrate de sulfure de potassium réagit plus énergiquement que l'alcali sur la trichloropurine, car, employé en excès, il fournit déjà à 100° la trichloropurine (4).

La réduction par l'acide iodhydrique fumant a lieu dans un sens différent suivant la température. A 15 ou 20°, il s'opère une dislocation du noyau purique et il se forme l'acide hydurine phosphorique (5). Au contraire à 0° un atome de chlore est remplacé par un atome d'hydrogène et les deux autres par deux atomes d'iode ; le produit résultant est la 2.6 diodopurine (6).

La trichloropurine fond à 187-189° en se décomposant, et se dissout dans 70 parties environ d'eau bouillante.

```
                                  Az = C. Cl
                                  |     |
7 méthyl trichloropurine          ClC   C — Az — CH³
                                  ‖     ‖       \
                                  ‖     ‖        CCl
                                  ‖     ‖       //
                                  Az — C — Az
```

Ce corps s'obtient le plus aisément en chauffant à 155° la théobromine avec un mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore (7).

Il se forme aussi par un traitement analogue à partir de l'acide 3.7 diméthylurique (8) et de l'acide 7 méthylurique (9), ce qui fournit un moyen de réaliser sa synthèse totale Il fond à 159°-161° (corr.) et se dissout dans 320 parties environ d'eau bouillante. Comme il ne renferme pas de groupe imidé, il ne possède aucune réaction acide.

L'atome de chlore qui se trouve en position 8 est celui des trois qui est le plus facile à enlever. Cela se produit non seulement lorsqu'on le chauffe avec les acides minéraux, mais aussi par l'action des alcalis et de l'ammoniaque (10), contrairement à ce qui se passe pour la trichloropurine. Ainsi, à la température ordinaire, l'alcali aqueux fournit la 7 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine et l'ammmoniaque en solution alcoolique chaude la 7 méthyl 8 amino 2.6 dichloropurine. La potasse alcoolique réagit déjà à 100° en formant la 7 méthyl 8 éthoxy 2.6 dichloropurine. Celle-ci perd à 40° un second atome d'halogène et il se forme la 7 méthyl 6.8 diéthoxy, 2 chloropurine. On n'a pas réussi jusqu'ici à remplacer par un groupe éthoxylé le troisième atome d'halogène, car à température plus élevée il y a formation d'un acide par suite d'une réaction plus compliquée.

Une solution de sulfhydrate de sulfure de potassium agit (11) encore plus facilement que la potasse aqueuse. On a déjà dit à propos des thiopurines qu'il se forme alors deux combinaisons sulfurées monosubstituées isomères, ou à température plus élevée une 7 méthyltrithiopurine.

L'action de l'acide iodhydrique sur ce trichlorure n'a pas encore été suffisamment approfondie ; mais sa réduction partielle, très facile à réaliser par ébullition de la solution aqueuse avec de la poudre de zinc, fournit la 7 méthyl 2 chloropurine (12).

```
                                  Az = CCl
                                  |     |
9 méthyl trichloropurine          ClC   C — Az
                                  ‖     ‖     \\
                                  ‖     ‖       CCl
                                  ‖     ‖     /
                                  Az — C — AzCH³
```

J'ai décrit en détail sa découverte (13) et l'influence que l'étude de ses métamorphoses a exercée sur la direction entière de mes recherches et sur les considérations relatives à la constitution de l'acide urique. Elle s'obtient (14) en chauffant à 160° avec de l'oxychlorure de phosphore l'acide 9 méthylurique ou la 9 méthyle 8 oxy 2.6 dichloropurine ; elle fond à 176° (corr.) et se dissout dans 900 parties environ d'eau bouillante. De même que ses isomères elle est insoluble dans les alcalis et perd tout d'abord l'atome d'halogène qui occupe la position 8 (15), soit par l'ébullition avec les acides minéraux, soit par l'action de la potasse alcoolique. Les choses se passent un peu différemment dans la décomposition par l'alcali aqueux ou par l'ammoniaque. Il se forme d'abord également la 9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine, mais en outre une quantité assez notable d'un second produit, vraisemblablement la combinaison isomère avec l'oxygène en position 6. De même dans l'action de l'ammoniaque, il se forme deux amino dichloropurines isomères, desquelles on peut isoler à l'état de pureté la 9 méthyl 6 amino 2.8 dichloropurine et la transformer en 9 méthyladénine (16). On est par suite en état, à l'aide de cette réaction, de préparer cette base à partir de l'acide 9 méthylurique par le même processus qui a conduit de l'acide urique à l'adénine.

(1) *Berichte*, 30, 2227, 31, 3271. — (2) *Berichte*, 30, 2232. — (3) *Berichte*, 30, 2238. — (4) *Berichte*, 31, 431.
(5) *Berichte*, 31, 2546. — (6) *Berichte*, 31, 2561. — (7) *Berichte*, 28, 2489 — (8) *Berichte*, 28, 2489.
(9) *Berichte*, 32, 271 — (10) *Berichte*, 30, 1846. — (11) *Berichte*, 31, 441. — (12) *Berichte*, 31, 2558.
(13) *Berichte*, 17, 331. — (14) *Berichte*, 30, 2568. — (15) *Berichte*, 30, 1854. — (16) *Berichte*, 32, 267.

A la température ordinaire, l'acide iodhydrique fournit à partir de la 9 méthyltrichloropurine des produits très solubles, et à 0° des combinaisons iodées dont l'étude n'est pas terminée. Par contre, on réalise facilement au moyen de la poudre de zinc en solution aqueuse une réduction partielle de laquelle résulte une 9 méthyl monochloropurine (¹). On ne connait que deux purines dihalogénées.

```
                 Az = CI
                 |     |
2.6 diiodopurine IC    C — AzH
                 ‖     ‖     \
                 ‖     ‖      >CH
                 ‖     ‖     /
                 Az — C — Az
```

Elle se forme dans le traitement à 0° de la trichloropurine par l'acide iodhydrique. Chauffée avec l'acide chlorhydrique elle fournit de la xanthine, ce qui fixe sa structure, et, par réduction avec la poudre de zinc en solution aqueuse, elle donne naissance à *la purine libre* (²).

```
                            Az = CCl
                            |     |       CH³
                            |     |      /
la 7 méthyl 2.6 dichloropurine  ClC   C — Az
                            ‖     ‖      \
                            ‖     ‖       >CH
                            ‖     ‖      /
                            Az — C — Az
```

Elle a servi de point de départ à la synthèse de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine, de la 7 méthylpurine et de beaucoup d'autres corps de ce genre. Elle s'obtient en chauffant la théobromine (³) avec de l'oxychlorure de phosphore à 130° et fond vers 199°-200° (corr.). Dans l'action des alcools ou de l'ammoniaque elle perd tout d'abord l'atome de chlore qui se trouve en position 6. Celui-ci est éliminé aussi très facilement par les agents réducteurs. Ainsi, par ébullition avec la poudre de zinc et l'eau, il se forme la 7 méthyl 2 chloropurine, et, par traitement à 0° par l'acide iodhydrique concentré, il se forme la 7 méthyl 2 iodopurine (⁴). A la température ordinaire le traitement iodhydrique fournit outre de petites quantités de méthylpurine, une proportion notable de matières solides très analogues à l'acide hydurine phosphorique.

Jusqu'ici on n'a employé pour obtenir les purines monohalogénées que la réduction des produits tri ou dihalogénés. C'est ainsi que se forment :

1° La 7 méthyl 2 chloropurine, à partir du trichlorure ou du dichlorure correspondant par ébullition avec la poudre de zinc en solution aqueuse. Semblablement la 7 méthyl 8 iodopurine a été obtenue par l'action modérée de l'acide iodhydrique sur la 7 méthyl 2 6 dichloropurine.

2° La 9 méthylchloropurine (⁵) qui renferme vraisemblablement l'halogène en position 2 se forme de la même manière à partir de la 9 méthyltrichloropurine par l'action de la poudre de zinc et se transforme par l'action et l'acide iodhydrique froid en dérivé iodé correspondant. Les deux corps iodés nommés précédemment, réduits par la poudre de zinc et l'eau, fournissent les deux méthylpurines isomères.

Purines oxyhalogénées

Nous connaissons deux oxydichloropurines sur les trois que la théorie permet de prévoir.

```
                                Az = CCl
                                |     |
8 oxy 2.6 dichloropurine (⁶).  ClC   C — AzH
                                ‖     ‖     \
                                ‖     ‖      >CO
                                ‖     ‖     /
                                Az — C — AzH
```

Elle se forme par l'action de l'oxychlorure de phosphore à 160°-170° sur l'urate de potassium ; en poursuivant l'action de ce réactif, on obtient la trichloropurine à partir de laquelle elle peut être régénérée par ébullition avec les acides minéraux. Par méthylation elle fournit d'abord la combinaison méthylée en 7, puis diméthylée en 7-9. Comme la structure de cette dernière est établie par ses relations avec l'acide 7-9 diméthylurique, celle de la combinaison non méthylée en résulte immédiatement. La 8 oxy 2-6 dichloropurine est réduite par l'acide iodhydrique à l'état d'oxypurine. Chauffée avec de l'ammoniaque alcoolique à 150° elle échange avec un groupe aminé l'atome de chlore en position 6, et, par un traitement analogue avec l'ammoniaque aqueuse, l'autre atome de chlore est remplacé à son tour. L'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré à 120° la transforme enfin en acide urique.

---

(1) *Berichte*, 31, 2569. — (2) *Berichte*, 31, 2550. — (3) *Berichte*, 30, 2400. — (4) *Berichte*, 31, 116.
(5) *Berichte*, 31, 2569 — (6) E. Fischer et L. Ach. — *Berichte*, 30, 2208 et 2220.

```
                                        Az = C — Cl
                                        |    |
7 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine      ClC   C — Az — CH³
                                        ||   ||      \
                                        ||   ||       >CO
                                        ||   ||      /
                                        Az — C — AzH
```

C'est le premier produit de la méthylation du corps précédent. Il s'obtient plus facilement en chauffant avec l'acide chlorhydrique (1) la 7 méthylchloropurine. Il se forme à partir de ce corps, également par l'action des alcalis (2). Ses métamorphoses sont semblables à tous égards à celles de la 8 oxy 2-6 dichloropurine. Cela s'applique également à son isomère, le corps suivant :

```
                                          Az = C. Cl
                                          |    |
9 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine (3)    CCl   C — AzH
                                          ||   ||     \
                                          ||   ||      >CO
                                          ||   ||     /
                                          Az — C — AzCH³
```

Ce corps se produit en chauffant avec le mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore l'acide 9 méthylurique. Mais, pour le préparer, il est plus commode d'employer l'acide méthylurique brut, tel qu'on l'obtient soit par voie sèche au moyen de l'urate de plomb, soit par voie humide au moyen d'urate alcalin et d'iodure de méthyle (une molécule à une molécule et demie). Cet acide brut renferme, outre l'acide 3 méthylurique, les acides 9 méthylurique, et 3-9 diméthylurique qui sont transformés par le chlorure de phosphore en 9 méthyl oxy dichloropurine. Cette dernière fond à 280°-281° (corrig.).

C'est à propos de cette combinaison, le terme le plus ancien du groupe, que l'on a fait les observations fondamentales sur la formation et les transformations des purines halogénées. Je ne ferai que mentionner ici la stabilité vis-à vis de l'acide azotique et du chlore, la réduction facile par l'acide iodhydrique, le remplacement de l'halogène par l'hydroxyle par la chauffe prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré ou le remplacement par le groupe éthoxylé par traitement au moyen de potasse alcoolique, enfin la méthylation.

```
                                          Az = CCl
                                          |    |
7.9 diméthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine    ClC   C — Az — CH³
                                          ||   ||      \
                                          ||   ||       >CO
                                          ||   ||      /
                                          Az — C — Az — CH³
```

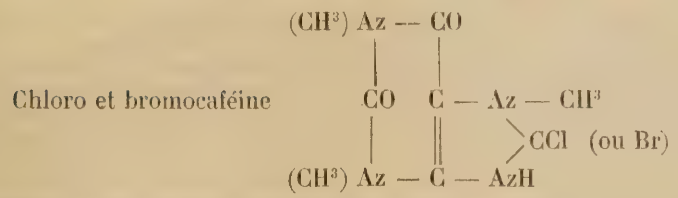
Ce corps fond à 187-188° (corr.) ; il se forme en poussant à fond la méthylation des trois combinaisons précédentes ; pour cela, c'est la voie humide qui réussit le mieux (4). Sa constitution résulte de ses relations avec l'acide 7-9 diméthylurique. Il n'a plus le caractère acide, mais, en raison de sa neutralité, il est facilement attaqué par les alcalis qui lui enlève l'halogène partiellement en le transformant en 7-9 diméthyl 6-8 dioxy 2 chloropurine.

```
                                                            AzH — CO
                                                            |     |
6 oxy 2.8 dichloropurine (dichlorohypoxanthine) (5)        ClC    C — AzH
                                                            ||    ||     \
                                                            ||    ||      >CCl
                                                            ||    ||     /
                                                            Az —— C — Az
```

Elle résulte de l'action des alcalis à 100° sur la trichloropurine, et a servi à la synthèse de l'hypoxanthine et de la guanine. La première s'obtient par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, la seconde par l'action de l'ammoniaque suivie de la réduction du corps aminoxychloré formé. Enfin, dans la méthylation par voie humide, il se forme un produit diméthylé qui n'est qu'un mélange, mais qui renferme une quantité notable de dérivé méthylé 1.7, comme le prouve la réduction.

Parmi les dioxypurines dont les dérivés méthylés sont connus sous la forme des trois isomères théoriquement possibles, je ne mentionnerai ici que les dérivés de la xanthine.

(1) E. Fischer et L. Ach. — *Berichte*, 28, 2490. — (2) E. Fischer et L. Ach. — *Berichte*, 30, 1847.
(3) E. Fischer et L. Ach. — *Berichte*, 17, 330. — (4) *Berichte*, 17, 333, 28, 2490, 30, 2211.
(5) *Berichte*, 30, 2227.



Ce sont les plus anciens ; ils se forment aisément en traitant la base par les halogènes surtout en l'absence d'humidité (1). On peut préparer des dérivés bromés analogues à partir des autres xanthines, par exemple de la théobromine (2), de la théophylline (3) et enfin de la xanthine (4) elle-même, tandis que ce n'est qu'avec difficulté que l'on arrive aux dérivés chlorés par cette méthode. On peut cependant obtenir d'une façon relativement facile les dérivés méthylés des chloroxanthines par l'action du chlorure de phosphore sur les acides méthyluriques ; je puis fournir à ce sujet au moins cinq exemples : 3 méthylchloroxanthine, chlorothéobromine, chlorothéophylline, choroparaxanthine et chlorocaféine. Cette méthode a échoué jusqu'ici vis-à-vis de l'acide méthylurique, pour lequel on ne connaît pas encore la chloroxanthine correspondante, et vis-à-vis de l'acide urique lui-même. Mais on peut préparer la *chloroxanthine* (5) ou 2-6 *dioxy* 8 *chloropurine* par une voie indirecte au moyen de la trichloropurine. Comme on l'a déjà indiqué, cette dernière se transforme sous l'action de la potasse alcoolique en 2-6 diéthoxy 8 chloropurine, et celle-ci chauffée avec de l'acide chlorhydrique perd ses deux groupes éthyle et se transforme en chloroxanthine.

Toutes les xanthines halogénées sont réduites facilement et régulièrement par l'acide iodhydrique. Elles sont relativement stables vis-à-vis de l'acide chlorhydrique ; la chlorocaféïne (6) et la bromoxanthine supportent la chauffe à 130° avec l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,19 tandis que dans les mêmes circonstances d'autres purines chlorées échangent leur chlore pour de l'oxygène. Cette stabilité est d'autant plus surprenante que, dans les trichloropurines, l'atome d'halogène qui se trouve en position 8 s'élimine le plus facilement de tous par chauffe avec l'acide chlorhydrique.

Les xanthines halogénées présentent des différences considérables quant à l'action des alcalis. Tandis que la bromoxanthine est très stable vis-à-vis des alcalis concentrés et chauds, la bromothéobromine se transforme assez facilement dans cette réaction en acide 3.7 diméthylurique (7).

La chlorocaféïne (8) et la bromocaféïne sont encore plus facilement attaquées. Les alcalis aqueux leur font subir un dédoublement hydrolytique du noyau purique avec production de produits solubles qui n'ont pas été soumis à l'étude (9) ; la potasse alcoolique fournit au contraire l'alcoyloxycaféïne.

Outre les corps halogénés qui viennent d'être indiqués j'ai préparé en outre un grand nombre d'aminopurines halogénées, d'alcoyloxypurines et d'oxypurines halogénées compliquées dont l'énumération serait d'autant plus superflue qu'ils ont été signalés en passant comme produits intermédiaires et qu'on les trouvera au complet dans les tableaux synoptiques qui terminent ce travail.

Purine (10).

La découverte de la purine et de ses dérivés méthylés a présenté des difficultés beaucoup plus considérables, et en conséquence n'a abouti qu'en dernier lieu. Alors que les oxypurines et les aminopurines halogénées sont réductibles par l'acide iodhydrique à la température ordinaire ou vers 100°, l'halogène étant remplacé presque quantitativement par l'hydrogène, l'action du même agent sur la trichloropurine est toute différente. A la température habituelle le chlore est complètement éliminé, mais simultanément le noyau purique est détruit. La trichloropurine fournit alors l'acide hydurine phosphorique et les deux méthyltrichloropurines donnent des produits similaires. Même dans le cas de la 7 méthyltrichloropurine, la réaction prépondérante consiste encore dans cette dislocation, et ce n'est qu'en petite quantité que se forme simultanément la méthylpurine.

Le processus est différent à 0°. La réduction n'a lieu alors que partiellement, mais le reste du chlore est remplacé par de l'iode et les combinaisons iodées peuvent être réduites à l'état de purines libres par la poudre de zinc et l'eau.

La purine proprement dite a été obtenue de cette manière à partir de la 2-6 diiodopurine. Elle fond à 216°-217° (corr.) et se fait remarquer par sa grande solubilité dans l'eau et sa stabilité vis-à-vis des agents oxydants. Elle est simultanément acide et base forte. L'insolubilité de son sel de zinc est remarquable.

Les deux dérivés méthylés se forment d'une façon tout à fait analogue à partir des combinaisons monoiodées. Ces deux combinaisons se distinguent de la purine par leur indifférence vis-à-vis des bases. La 7 méthylpurine fond à 180° (corr.) et la 9 méthylpurine isomère à 162-163° (corr.).

Etant donnée l'énorme diffusion naturelle des oxy et aminopurines, ainsi que de leurs dérivés méthylés, je ne suis pas éloigné de penser que la purine et la méthylpurine se forment également dans l'organisme animal ou végétal. Je ne serais pas étonné que ces corps aient échappé à l'attention des chimistes à cause de leur grande solubilité et de la difficulté qui en résulte pour les isoler.

Dédoublement des corps puriques

Contrairement à ce qui arrive pour beaucoup d'autres systèmes cycliques, le noyau purique peut être facilement rompu, et de plusieurs manières ; l'exemple de l'acide urique est à cet égard suffisamment

(1) *Ann. d. Chem.*, 215, 261 et 221, 336. — (2) *Ann. d. Chem*, 215, 305.
(3) *Berichte*, 28, 3141, — (4) *Ann. d. Chem.*, 221, 343.
(5) *Berichte*, 30, 2236. — (6) *Berichte*, 30, 3011. — (7) *Berichte*, 28, 2480. — (8) *Berichte*, 28, 2485.
(9) *Berichte*, 31, 3272. — (10) *Berichte*, 31, 2550.

instructif. Parmi ces transformations, j'en ai examiné particulièrement trois dans un grand nombre de cas et je les ai appréciées comme élément démonstratif pour la constitution. Ce sont : la formation de l'alloxane avec la réaction de la murexide qui en est la conséquence ; la formation de glycocolle sous l'action des acides à chaud et enfin la production de guanidine à partir de certaines aminopurines.

La transformation en alloxane ou en méthylalloxane par chauffe avec l'acide azotique ne se produit qu'avec les acides uriques, les aminodioxypurines et quelques xanthines halogénées. Dans certains cas, comme pour l'acide 7-9 diméthylurique, l'acide tétraméthylurique et la 8 aminodioxypurine, la quantité d'alloxane formée est trop petite pour produire d'une façon bien nette la réaction de la murexide. Si, au lieu d'acide azotique, on emploie l'eau de chlore ou bien l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, toutes les xanthines produisent très vivement la réaction de la murexide. Cela s'applique en particulier aux combinaisons qui renferment un groupement guanidine. J'ai observé enfin, mais faiblement, la réaction de la murexide avec la trithiopurine. Elle est au contraire négative dans le cas des dioxypurines 2-8 et 6-8, pour toutes les monoxypurines, pour les oxydichloropurines et pour tous les dérivés actuels de la purine qui renferment un groupe CH et dans le noyau alloxanique.

La formation de glycocolle par l'action de l'acide chlorhydrique concentré à des températures comprises entre 170 et 200° a été d'abord observée par Strecker à propos de l'acide urique. E. Schmidt (1) a observé la même décomposition pour les xanthines, après que Strecker et Rosengarten eurent établi la formation de sarcosine à partir de la caféine et de la caféidine. Les expériences de Krüger (2) ont montré que l'adénine et l'hypoxanthine présentaient la même particularité. J'ai utilisé souvent cette réaction pour décider si le groupe méthyle se trouvait en position 7. Il reste enoore à examiner si la purine elle-même et ses dérivés possède la même propriété.

La formation de guanidine dans le dédoublement par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium a également rendu de forts bons services dans la détermination des formules de constitution. La réaction a été trouvée par Strecker à propos de la guanine. Elle s'applique aussi à des dérivés méthylés (3), à la 2 aminodioxypurine (4) et à la 7 méthyl 2 amino 8 oxypurine (5). Par contre, on ne l'a pas observée pour une 8 aminodioxypurine particulière (7 méthyl 8 amino 2.6 dioxypurine (6), quoiqu'il doive se produire ici la formation de la méthyl guanidine. La caractérisation de la guanidine et de ses dérivés méthylés est si facile, grâce aux propriétés caractéristiques de son picrate, que la recherche peut être effectuée avec de petites quantités de matière. Dans tous les cas, il se produit à côté de la guanidine un peu d'alloxane, comme on peut s'en convaincre par la réaction de la murexide.

Je n'ai pas encore étudié les transformations de l'acide urique en allantoïne, acide uroxanique et acide oxonique parce qu'elles s'écartent trop du plan de mon travail. Ce chapitre est d'ailleurs très peu épuisé par les anciennes expériences ; c'est ce que montrent les dédoublements nouveaux des corps puriques qui ont été observés par mes collaborateurs ou par moi-même.

1. En décomposant l'acide urique par le sulfure d'ammonium aqueux à 155-160°, j'ai obtenu avec M. L. Ach le thio-uramile (7) :

```
AzH — C — SH
 |    ||
CO    C — AzH²
 |    |
AzH — CO
```

qui fournit avec l'anhydride acétique une combinaison éthénylique, et avec le cyanate de potassium l'acide β thiopseudo-urique. Ce dédoublement particulier, que nous avons observé aussi pour l'acide 1.3 diméthylurique, a été signalé simultanément par von Weidel et Niemliowicz (8).

2. Comme on l'a mentionné dans ce qui précède, l'acide 7.9 diméthylurique ne donne que très faiblement la réaction de la murexide, parce qu'il se transforme, aussi bien sous l'action de l'acide azotique que par l'eau de chlore, en l'acide oxy 7-9 diméthylurique $C^7H^{10}Az^4O^5$ (9). Ce dernier est une combinaison d'acide mésoxalique avec l'urée et la méthylurée, dont la constitution n'est pas encore déterminée.

3. L'acide 1.3.7 triméthylurique (Hydroxycaféine) fixe, sous l'action du brome et de l'alcool, deux groupes éthoxylés, et fournit la diéthoxyhydroxycaféïne.

```
(CH³) Az ———————— CO
  |               |
  CO   (OC²H⁵)C — Az — CH³
  |               |     \
  |               |      CO
  |               |     /
(CH³) Az ———————— C — AzH
                  |
                 OC²H⁵
```

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, celle-ci perd les deux groupes éthyliques et subit une dislocation compliquée dans laquelle on a pu isoler l'apocaféïne et l'hypocaféïne. La dégradation ultérieure de ces combinaisons conduit d'une part à l'acide cafurique, à l'acide hydrocafurique et à l'acide méthylhydantoïne carbonique et, d'autre part, à la cafoline et à ses produits de dédoublement. J'ai déjà discuté (10) la constitution de tous ces corps, mais je dois avouer que, d'après mes expériences actuelles, les formules admises jusqu'alors sont encore douteuses, et que les faits ne sont pas encore suffisants pour les remplacer par de meilleures. On a déjà mentionné plus haut que l'on ne peut considérer comme définitives les conclusions auxquelles m'ont conduit la dégradation analogue de la théobromine relativement à la position des deux méthyles et à la structure des xanthines en général.

4. Dans la préparation de la diéthoxyhydroxycaféïne à partir de l'hydroxycaféïne, le brome et l'al-

(1) *Ann. d. Chem.*, 217, 270. — (2) *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 16, 167 et 18, 453.
(3) *Berichte*, 30, 2413. — (4) *Berichte*, 30, 571.
(5) D'après des expériences de M. Jessel qui seront publiées ultérieurement.
(6) *Berichte*, 30, 1858. J'ai répété moi-même l'expérience. — (7) *Ann. d. Chem.*, 288, 157. — (8) *Monatschrift f. Chem.*, 1895, 721.
(9) *Berichte*, 17, 1780. — (10) *Ann. d. Chem.*, 215, 313.

cool, j'ai obtenu comme produit accessoire la soi-disant allocaféïne (1) $C^8H^9Az^3O^5$ qui se forme d'après l'équation :

$$C^8H^{10}Az^4O^3 + O + H^2O = C^8H^9Az^3O^5 + AzH^3.$$

La même combinaison se forme, comme produit principal, par le passage du chlore dans la solution aqueuse d'acide tétraméthylurique (2)

$$C^9H^{12}Az^4O^3 + O + H^2O = C^8H^9Az^3O^5 + CH^3AzH^2.$$

D'après Torrey celui-ci (3) cette substance se décompose par ébullition avec l'eau en acide carbonique et acide allocafurique, et serait une combinaison d'acide mésoxalique avec la méthylamine et la diméthylurée. Mais ici encore les faits ne suffisent pas pour établir une formule de structure.

5. Si on traite par le chlore l'acide tétraméthylurique en solution chloroformique, et qu'on reprenne à l'alcool le résidu de l'évaporation, on obtient en quantité relativement faible l'acide oxytétraméthylurique $C^9H^{12}Az^4O^4$ (4) qui ne se distingue par conséquent de l'acide tétraméthylurique que par un atome d'oxygène en plus, et pour lequel la formule qui me paraît convenir le mieux est la suivante :

```
(CH³) Az —— CO
       |      |
      CO — C — Az — CH³
       |  O<  |      >CO
(CH³) Az —— C — Az — CH³
```

6. L'acide tétraméthylurique, comme la caféïne, est complètement décomposé à la température ordinaire par les alcalis étendus. Il y a départ d'acide carbonique et il se forme une combinaison $C^8H^{14}Az^4O^2$ que je considère comme analogue à la caféïdine et que j'ai nommée tétraméthyluréïdine (5).

7. Si l'on met de la théobromine en suspension dans le chloroforme et qu'on y fasse passer du chlore sec, il se forme une substance chlorée très instable que l'eau transforme en acide théobrome urique $C^7H^8Az^4O^5$ (6). Cette substance renferme trois atomes d'oxygène de plus que la théobromine et se décompose par ébullition avec l'eau en acide carbonique, méthylurée et acide méthylparabanique. Comme autres produits de dégradation, je mentionnerai encore l'acide théurique, la carbonylméthylurée, le méthylbiuret et l'acide méthylcyanurique qui étaient tous inconnus jusqu'alors.

8. Dans l'oxydation par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, la théobromine, comme je l'ai montré plus haut, se décompose essentiellement en méthylalloxane et méthylurée (7). Mais il se forme accessoirement, comme M. H. Clemm l'a signalé (8), l'acide oxy 3·7 diméthylurique, qui est isomère avec l'acide oxy 7-9 diméthylurique mentionné plus haut et a vraisemblablement une structure analogue.

9. Dans la réduction par l'acide iodhydrique fumant et l'iodure de phosphonium à la température ordinaire, la trichloropurine fournit essentiellement l'acide hydurine phosphorique (9) $C^4H^9Az^4PO^3.HI + H^2O$ que je considère comme un dérivé de l'hydurine non encore isolée, dérivé comparable à l'acide amidophosphorique. Par conséquent le noyau purique se rompt avec départ d'un atome de carbone, vraisemblablement l'atome 8.

10. La 7 méthyl 2 chloropurine est transformée par les alcalis, surtout dans la combinaison oxy correspondante ; mais, simultanément, il se forme un corps $C^5H^7Az^4Cl$ en sorte qu'il semble se produire ici aussi l'élimination d'un atome de carbone du noyau purique (10).

11. L'action des alcalis sur la 7 méthyl 6 amino 2 chloropurine produit une modification très remarquable dans le noyau purique. Il y a élimination du chlore et transformation concomitante, non pas en la 7 méthyl 6 amino 2 oxypurine, mais en son isomère la 7 méthylguanine.

```
Az = C — AzH²                      AzH — CO
|    |                             |      |
ClC  C — AzCH³      ———→      AzH²C      C — AzCH³
||   ||     >CH                ||     ||     >CH
Az — C — Az                    Az —— C — Az
```

Cette migration moléculaire s'explique de la manière suivante : le groupe AzH^2, initialement dans la chaîne latérale, s'introduit comme chaînon dans le noyau alloxanique, et le groupe azoté qui se trouve en position 1 devient en chaîne latérale. La confirmation de cette manière de voir est fournie par la 7 méthyl 6 méthylamino 2 chloropurine, qui, dans les mêmes conditions, donne naissance à la diméthylguanine (11).

12. La 7 méthyl 8 oxy 2.6 dichloropurine chauffée avec l'oxychlorure de phosphore à 160° fournit une combinaison $C^{10}H^7Cl^3Az^6O$ de constitution inconnue. Dans ce cas, une partie de la matière première doit subir un dédoublement complexe (12).

13. La plupart des corps puriques soumis à une chauffe prolongée à 100° avec un alcali aqueux sont décomposés avec formation d'ammoniaque ou de méthylamine (13). Cette réaction correspond, comme le dédoublement de la caféine et de la théobromine par l'eau de baryte permet de le conclure, à la décomposition totale par les acides minéraux à température élevée.

(1) *Ann. d. Chem.*, 215, 275. — (2) *Berichte*, 30, 3011. — (3) *Berichte*, 31, 2159. — (4) *Berichte*, 30, 3012. — (5) *Berichte*, 30, 3013. — (6) E. Fischer et F. Franck. — *Berichte*, 30, 2064. — (7) *Ann. d. Chem.*, 215, 304. — (8) *Berichte*, 31, 1450. — (9) *Berichte*, 31, 2546. — (10) *Berichte*, 31, 2558. — (11) *Berichte*, 31, 542. — (12) *Berichte*, 32, 271. — (13) *Berichte*, 31, 3266.

Influence de la constitution sur les propriétés physiques et les métamorphoses des corps puriques

Parmi les variations que subissent la solubilité, la fusibilité et la volatilité de la purine lorsqu'on y introduit des groupes substitués, il apparaît quelques allures régulières dont l'observation a rendu des services dans l'étude de ce groupe. La solubilité dans l'eau est généralement diminuée par l'introduction d'oxygène ou du groupe AzH^2, ainsi que le montre le tableau suivant :

6 oxypurine (hypoxanthine), soluble dans		69,5	parties d'eau bouillante		
8 oxypurine	environ	12	»	»	
2.6 dioxypurine (xanthine)	»	1400	»	»	(donnée ancienne)
6.8 dioxypurine		270	»	»	
Trioxypurine (acide urique)	»	1850	»	»	(donnée ancienne)

6 aminopurine (adénine), assez soluble dans l'eau bouillante.
6 amino, 2 oxypurine
2 amino, 6 oxypurine (guanine) } très peu soluble.
2 amino, 6.8 dioxypurine
2.6 diamino, 8 oxypurine, soluble dans 350 parties d'eau bouillante (1).

De même la fusibilité diminue. Tandis que la purine fond à 216°, la 8 oxypurine fond à 317° et la 6 aminopurine (adénine) fond à 360°-365° en se décomposant ; toutes les autres ne fondent pas avant les substances précédentes et se décomposent à plus haute température.

Le soufre agit dans le même sens que l'oxygène ; les thiopurines sont extrêmement peu solubles, fondent très haut ou sont infusibles.

Enfin, l'influence des groupes méthyles est très considérable ; ils élèvent régulièrement la solubilité dans l'eau et abaissent le point de fusion.

La différence énorme de solubilité de la xanthine, de la thiobromine et de la caféine est connue depuis longtemps. Krüger (2) a attiré l'attention sur ce fait que dans l'hypoxanthine et l'adénine l'introduction d'un ou deux groupes méthylés augmente la solubilité, et cette observation s'applique aux différentes séries du groupe de la purine. Je rappelle la différence de l'acide urique, de l'hydroxycaféïne et de l'acide tétraméthylurique ou de la guanine et de la diméthylguanine. Maïs il y a aussi une exception, car la trichloropurine est notablement plus soluble dans l'eau (70 parties à chaud environ) que les deux méthyltrichloropurines, desquelles la combinaison 7 méthyl se dissout dans environ 320 parties d'eau et la combinaison 9 dans 900 parties. Pour la purine et ses dérivés méthylés, la solubilité, même dans l'eau froide, est si grande, que celle-ci n'a pu être déterminée faute de matière.

En outre, la présence des groupes méthyles augmente la volatilité (sublimation) et abaisse le point de fusion. Enfin, les dérivés méthylés cristallisent mieux la plupart du temps que les combinaisons non méthylées ; c'est pourquoi ils sont utilisés à caractériser les formes fondamentales.

Il est évident que les métamorphoses chimiques des corps du groupe de la purine dépendent également à un haut degré de leur composition et de leur constitution. Cependant, je veux revenir brièvement sur les observations les plus importantes.

1. L'oxydabilité par l'acide azotique ou par le chlore et l'eau croît avec la teneur en oxygène ou en groupes aminés. La formation d'alloxane réussit surtout, comme on l'a déjà décrit en détail antérieurement, si l'oxygène ou le groupe aminé se trouve en position 2 et 6. L'introduction du groupe méthyle peut avoir une influence importante sur la formation d'alloxane, comme le montre surtout l'exemple de l'acide 7.9 diméthylurique ou de l'acide tétraméthylurique. L'oxydabilité de l'acide urique par la solution ammoniacale d'argent est également modifiée par l'introduction des groupes méthylés ; elle est souvent diminuée si le méthyl se trouve en 7.

2. La transformation de l'acide pseudo-urique en acide urique a lieu plus facilement dans les dérivés méthylés. Pour l'acide 7 méthylpseudo-urique et l'acide 1.3.7 triméthylpseudo-urique, l'élimination d'eau a lieu assez rapidement par chauffe de la solution aqueuse.

3. On a déjà indiqué d'une façon détaillée de quelle manière importante l'action de l'oxychlorure de phosphore et du perchlorure de phosphore sur les acides uriques se trouve modifiée par la présence de groupes méthylés.

4. Enfin la dislocation du noyau purique par les alcalis, qui a été d'abord observée à propos de la caféïne et a conduit à la formation de l'acide caféïdine carbonique et de la caféïdine, est influencée à un degré élevé par le groupe méthyle. Elle se produit de beaucoup le plus aisément dans les dérivés puriques où tout hydrogène acide est remplacé par le groupe alcoolique. Enfin l'élimination de l'halogène par la potasse aqueuse ou alcoolique exige le caractère neutre de la combinaison (3).

Importance physiologique et pharmacologique des observations chimiques

Parmi les résultats synthétiques qui viennent d'être décrits, il faut signaler l'importance biologique de la preuve expérimentale que l'acide urique et les corps xanthiques dérivent de la même forme fondamentale, car ils fournissent un nouvel argument en faveur de la théorie moderne de la formation de l'acide urique à partir des matières ou des corps puriques qu'elles renferment.

En outre, quelques-unes des bases puriques jusqu'ici très rares, l'hétéroxanthine, l'adénine, l'hypoxanthine, la paraxanthine et la théophylline sont devenues plus faciles à obtenir artificiellement. L'édification synthétique du groupe a mis au jour une foule de combinaisons nouvelles, dont l'exa-

(1) La détermination précise de la solubilité dans l'eau présente pour les corps puriques de grandes difficultés, car les nombres varient avec la durée de l'ébullition. Je me suis, par conséquent, contenté de mesures approchées, suffisantes pour la pratique, mais qui peuvent s'écarter de 10 % de la valeur exacte.
(2) *Zeitschr. f. physiol. chem.*, 18, 439.
(3) *Berichte*, 31, 3266.

men biologique peut apporter de nouveaux documents relatifs aux métamorphoses des purines naturelles dans l'organisme.

L'espérance que les chimistes physiologistes pourraient tirer profit de ces nouveaux matériaux de recherches s'est réalisée à ma grande joie, plus vite que je n'y comptais. Les nouvelles et belles recherches de physiologie et de pathologie de l'acide urique dans les mammifères de O. Minkowski ainsi que l'observation remarquable de Krüger et Salomon sur l'identité de l'épiguanine avec la 7 méthylguanine de synthèse en ont apporté une preuve qui sera sans doute suivie d'autres.

En outre, certains membres du groupe, la caféïne et la théobromine par exemple, sont des remèdes estimés. On peut donc s'attendre à ce que les résultats synthétiques se représentent en pharmacologie, et je puis déjà dire avec satisfaction que M. O. Schmiedeberg de Strasbourg a estimé que les nouveaux produits valaient la peine d'être examinés à ce point de vue.

Si, enfin, les efforts de la maison C.F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim, pour rendre industrielle la synthèse de la caféïne et de la théobromine réussissent, ils fourniront à la chimie organique un grand nombre de dérivés puriques peu coûteux qui pourraient servir à leur tour comme matières premières pour des essais synthétiques ultérieurs.

Comme conclusion, je donne un tableau synthétique des corps puriques, qui renferme toutes les combinaisons préparées soit par moi, soit par mes collaborateurs, et en outre les combinaisons naturelles du même groupe. Pour les distinguer, celles-ci et quelques autres préparées par différents auteurs sont précédées d'une astérisque. En outre, pour toutes les combinaisons qui n'ont pas été signalées dans des descriptions antérieures, on a donné le renvoi bibliographique en désignant par abréviation *Liebigs' Annalen* par A et *Berichte* par B.

Le tableau ne renferme pas les nouveaux produits de dédoublement de la purine que j'ai isolés, car leur nombre est beaucoup trop faible, et l'on se renseigne à leur sujet dans l'exposé qui précède.

Purine

Purine.
7 méthylpurine.
9 méthylpurine

Purines monohalogénées

7 méthyl, 2 chloropurine.
7 méthyl, 2 iodopurine.
9 méthyl, 2 chloropurine.
9 méthyl, 2 iodopurine.

Purines dihalogénées

2.6 diiodopurine.
7 méthyl, 2.6 dichloropurine.

Purines trihalogénées

2.6.8 trichloropurine.
7 méthyl, 2.6.8 trichloropurine.
9 méthyl, 2.6.8 trichloropurine.

Monoxypurines

(*) 6 oxypurine (*Hypoxanthine*).
8 oxypurine.
7 méthyl, 2 oxypurine.
7 méthyl, 6 oxypurine.
7 méthyl, 8 oxypurine.
9 méthyl, 6 oxypurine.
9 méthyl, 8 oxypurine.
(*) 1.7 diméthyl, 6 oxypurine.
7.9 diméthyl, 8 oxypurine.

Dioxypurines

(*) 2.6 dioxypurine (*Xanthine*).
6.8 dioxypurine.
(*) 7 méthyl, 2.6 dioxypurine (*Hétéroxanthine*).
(*) 1 méthyl, 2.6 dioxypurine.
3 méthyl, 2.6 dioxypurine.
7 méthyl, 6.8 dioxypurine.
9 méthyl, 6.8 dioxypurine.
(*) 1.3 diméthyl, 2.6 dioxypurine (*Théophylline*).
(*) 1.7 diméthyl, 2.6 dioxypurine (*Paraxanthine*).
(*) 3.7 diméthyl, 2.6 dioxypurine (*Théobromine*).
3.7 diméthyl, 2.8 dioxypurine.
7.9 diméthyl, 6.8 dioxypurine.
1.9 diméthyl, 6.8 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 2.6 dioxypurine (*Caféïne*).
1.7 9 triméthyl, 6.8 dioxypurine.
3.7.9 triméthyl, 2.8 dioxypurine.

Trioxypurines

(*) Acide urique.
Acide 1 méthylurique.
Acide 3 méthylurique.
Acide 7 méthylurique.
(*) Acide 9 méthylurique.
Acide 8 méthylurique.
Acide 1.3 diméthylurique.
Acide 1.7 diméthylurique.
Acide 3.7 diméthylurique.
(*) Acide 1.9 diméthylurique.
Acide 3.9 diméthylurique.
Acide 7.9 diméthylurique.
Acide 1.3.7 triméthylurique (*Hydroxycaféïne*).
Acide 1.3.9 triméthylurique.
Acide 3.7.9 triméthylurique.
Acide 1.7.9 triméthylurique.
Acide 1.3.7 9 tétraméthylurique.
1.3.7 triméthyl, 2.6 dioxy, 8 métoxypurine (*Méthoxycaféïne*)
1.3.7 triméthyl, 2.6 dioxy, 8 éthoxypurine (A 215 266).
7. 9 diméthyl, 8 oxy, 2.6 diéthoxypurine (B 17 336).

Monaminopurines

(*) 6 aminopurine (*Adenine*).
7 méthyl, 2 aminopurine.
7 méthyl, 6 aminopurine.
7 méthyl, 8 aminopurine.
(*) 9 méthyl, 6 aminopurine.

Diaminopurine

7 méthyl, 2.6 diaminopurine.

Purines oxyhalogénées

7 méthyl, 6 oxy, 2 chloropurine (B. 30, 2406).
7 diméthyl, 6 oxy, 2 chloropurine (B. 30, 2407).
8 oxy, 2.6 dichloropurine.
6 oxy, 2 8 dichloropurine
7 méthyl, 8 oxy, 2.6 dichloropurine.
9 méthyl, 8 oxy, 2 6 dichloropurine.
7.9 diméthyl, 8 oxy, 2.6 dichloropurine.
1.7 diméthyl, 6 oxy, 2 8 dichloropurine (*Diméthyldichlorohypoxanthine*, B, 30, 2230
2.6 dioxy, 8 chloropurine (*Chloroxanthine* B. 30, 2236).
2.6 dioxy, 8 bromopurine (*Bromoxanthine* A. 221, 343).
3 méthyl, 2 6 dioxy, 8 chloropurine B 31, 1982).
9 méthyl, 6.8 dioxy, 2 chloropurine B 32, 251).
1.3 diméthyl, 2.6 dioxy, 8 chloropurine (*Chlorothéophylline* B 28, 3138).
1.3 diméthyl, 2.6 dioxy, 8 bromopurine (*Bromothéophylline* B 28, 3141).
1.7 diméthyl, 2 6 dioxy, 8 chloropurine (*Chloroparaxanthine* B. 31, 2622).
3.7 diméthyl, 2.6 dioxy, 8 chloropurine (*Chlorothéobromine* B. 31, 1984).
3.7 diméthyl, 2.6 dioxy, 8 bromopurine (*Bromothéobromine* A. 215, 305).
3.7 diméthyl, 2 8 dioxy, 6 chloropurine (B. 28, 2486).
1.9 diméthyl, 6 8 dioxy, 2 chloropurine (B. 32, 257).
7.9 diméthyl, 6.8 dioxy, 2 chloropurine (B. 32, 255).
(*) 1.3.7 triméthyl, 2 6 dioxy, 8 chloropurine (*Chlorocaféïne*).
(*) 1.3.7 triméthyl, 2.6 dioxy, 8 bromopurine (*Bromocaféïne*).
1.7.9 triméthyl, 6 8 dioxy, 2 chloropurine (B. 32, 255).
7 méthyl, 6 éthoxy, 2 chloropurine (B 30, 2405).
6 éthoxy, 2 8 dichloropurine (B. 30, 2233)
7 méthyl, 8 éthoxy, 2 6 dichloropurine (B. 30, 1847).
9 méthyl, 8 éthoxy, 2 6 dichloropurine (B. 30. 1854).
2 6 diéthoxy, 8 chloropurine (B 30, 2234).
7 méthyl, 6.8 diéthoxy, 2 chloropurine (B. 30, 1848).
9 méthyl (?), diéthoxy (?), chloropurine (B 30. 1855).
7 méthyl (?), oxy (?), éthoxy, 2 chloropurine (B. 30, 1849).
7.9 diméthyl, 8 oxy (?), éthoxy (?), chloropurine (B. 17, 335).

Aminopurines halogénées

7 méthyl, 6 amino, 2 chloropurine (B. 31, 116).
7 méthyl, 6 méthylamino, 2 chloropurine (B. 31, 119).
6 amino, 2 8 dichloropurine (*Dichloradénine* B. 30, 2239).
7 méthyl, 6 amino, 2.8 dichloropurine (B. 31, 111).
7 méthyl, 8 amino, 2.6 dichloropurine (B. 30, 1856).
9 méthyl, 6 amino, 2.8 dichloropurine (B. 31, 108).

Aminooxypurines

(*) 2 amino, 6 oxypurine (*Guanine*).
6 amino, 2 oxypurine.
6 amino, 8 oxypurine.
7 méthyl, 2 amino, 6 oxypurine.
1.7 diméthyl, 2 amino, 6 oxypurine.
3 7 diméthyl, 6 amino, 2 oxypurine.
2 amino, 6.8 dioxypurine.
6 amino, 2.8 dioxypurine.
7 méthyl, 6 amino, 2 8 dioxypurine.
7 méthyl, 8 amino, 2.6 dioxypurine.
3 7 diméthyl, 6 amino, 2.8 dioxypurine.
1.3 7 triméthyl, 8 amino, 2 6 dioxypurine.
1.3 7 triméthyl, 8 méthylamino, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 éthylamino, 2 6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 hydrazino, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 benzalhydrazino, 2 6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 azoimido, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 anilino, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 nitrosoaniline, 2.6 dioxypurine.
1.3 7 triméthyl, 8 benzolaniline, 2.6 dioxypurine.
1.3 7 triméthyl, 8 paratoluidine, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 orthotoluidine, 2.6 dioxypurine.
1.3.7 triméthyl, 8 métaxylidine, 2.6 dioxypurine.
2.6 diamine, 8 oxypurine.

Aminooxypurines halogénées

2 amino, 6 oxy, 8 bromopurine (Bromoguanine, A. 221, 342).
6 amino, 8 oxy, 2 chloropurine (B. 30, 2214).
7 méthyl, 6 amino, 8 oxy, 2 chloropurine (B. 31, 109).
9 méthyl, 6 amino, 8 oxy, 2 chloropurine (B. 31, 107).
3.7 diméthyl, 6 amino, 2 oxy, 8 chloropurine (B. 30, 1841).
6 amino, 2 éthoxy, 8 chloropurine (B. 30, 2245).
2 amino, 8 oxy, 6 chloropurine (B. 31, 2620).
2 amino. 8 oxy, 6 iodopurine (B. 31, 2621).
7 méthylhydrazino chloropurine }
Hydrazométhylchloropurine } (B. 31, 120).

Thiopurines

(B. 31, 431) :
7 méthyl, 6 thiopurine.
7 méthyl, (?), thiopurine.
7 méthyl, 6 méthylthiopurine.
7 méthyl. 2.6 dithiopurine.
2 6 8 trithiopurine
7 méthyl, 2 6.8 trithiopurine.
7 méthyl. 2 oxy, 6 thiopurine.
7 méthyl, 2 éthoxy, 6 thiopurine.
2.6 dioxy, 8 thiopurine.
7 méthyl, 6 thio, 2 chloropurine.

1.3.7 triméthyl, 2.6 dioxy, 8 thiopurine (*Thiocaféïne*).

ETUDE SUR LA FABRICATION INDUSTRIELLE DES GLYCEROPHOSPHATES

Par **M. Marcel Guédras**.
Ingénieur-Chimiste.
Directeur de l'usine de la Cie générale de produits antiseptiques.

Les glycérophosphates sont entrés depuis quelques années dans le domaine de la thérapeuthique qui, chaque jour, en demande de grandes quantités au commerce.

Tributaires de l'Allemagne, les industriels français se sont occupés d'une façon toute spéciale de cette fabrication, et ici, je tiens à rendre hommage à MM. Adrian et Trillat, qui ont été les premiers à enrichir la littérature scientifique de notre pays par une étude approfondie de ces intéressants composés organiques, et ont contribué à en faire une industrie française.

Le travail que je présente aujourd'hui est le résultat d'études au laboratoire et l'application de ces études à l'atelier. Après un an de pratique j'ai réuni quelques chiffres, qui, je l'espère, rendront quelques services aux lecteurs s'intéressant à cette fabrication.

Le glycérophosphate de chaux, qui est le sel le plus utilisé, se présente sous forme d'une poudre blanche à aspect cristallin, alcaline au tournesol mais neutre à la phénolphtaléine.

Il a pour formule $PhO \begin{cases} OC^3H^5(OH)^2 \\ O \\ O \end{cases} Ca$

Sa composition est assez variable, ainsi que l'indiquent les analyses suivantes :

Echantillons	CaO	P^2O^5	Echantillons	CaO	P^2O^5
I.	24,5	27,0	V.	20,3	33,0
II.	21,5	28,5	VI.	19,5	27,5
III.	20,0	30,8	VII.	20,0	26,0
IV.	21,0	29,0			

Les différents échantillons que l'on trouve dans le commerce ont des réactions absolument différentes.

Le glycérophosphate de chaux allemand est généralement acide au tournesol. A la suite de recherches personnelles, nous avons conclu à la présence d'acides étrangers (acides citrique, tartrique, etc.) ajoutés frauduleusement dans le but d'augmenter sa solubilité.

La question de solubilité a été bien débattue ces temps derniers.

MM. Adrian et Trillat ont donné les chiffres suivants (1) :

Echantillons	Réaction au tournesol	Solubilité p. 100 dans H^2O distillée à 25°
I	Alcalin	4,05
II	Neutre	4,80
III.	Neutre	4,25
IV	Acide	7,6
V	Acide	6,35
VI.	Acide	5,20

Ces coefficients confirment ce que nous disions ci-dessus relativement aux sels acides.

Dans la pratique commerciale, il faut admettre comme coefficient de solubilité : 4 %. Les glycérophosphates alcalins ou neutres donnent généralement des solutions louches ; en filtrant ces solutions et en examinant le dépôt, on remarque qu'il est formé de phosphate de chaux tricalcique : il est en effet très difficile de se débarrasser, d'une façon absolue, des dernières traces d'acide phosphorique accompagnant l'acide glycérophosphorique brut.

Le glycérophosphate de chaux est précipité de sa solution aqueuse par la chaleur et par addition d'alcool, dans lequel il est complètement insoluble.

En soumettant à l'action de la chaleur une solution aqueuse de glycérophosphate de chaux, on remarque que ce sel commence à se précipiter vers 32° ; la précipitation devient abondante vers 40° et est totale à l'ébullition.

Certains produits commerciaux traités par l'alcool bouillant cèdent à ce véhicule des traces de glycérine et d'acide phosphorique libre. On vérifie ce fait en chauffant dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, du glycérophosphate de chaux et de l'alcool absolu. Après filtration, on évapore l'alcool, et on constate que le résidu renferme :

2,7 gr., de glycérine pour 1,5 gr., d'acide phosphorique.

Pour effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans le glycérophosphate de chaux, on le chauffe en tube scellé à 175°, avec de l'acide nitrique fumant et pendant 2 heures afin, de dé-

(1) Adrian et Trillat. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, p. 115, 15 novembre, 1897.

truire la matière organique. Le liquide est ensuite dilué, puis précipité par le molybdate d'ammoniaque.

Avant d'entrer dans les détails de la fabrication, nous allons étudier l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine.

En chauffant la glycérine avec l'acide phosphorique, on remarque, en effectuant des dosages après des espaces de temps variables, que l'éther se forme au début de l'opération. Cette quantité augmente avec la durée du chauffage mais elle ne semble pas dépasser une certaine limite analogue à une limite d'éthérification.

Acide glycérophosphorique formé après		5	minutes	0,8 %
»	»	6	heures	19 %
»	»	48	»	20,5 %
»	»	192	»	21,2 %

Une particularité intéressante est la disparition de l'acide phosphorique dans les titrages des produits de la réaction de P^2O^5 sur $C^3H^8O^3$. Cette disparition de P^2O^5 qui ne se manifeste plus aux indicateurs, et qui augmente avec le chauffage des produits, permet d'acquérir la notion de la formation d'un éther neutre aux indicateurs (diéther) :

$$PhO \begin{cases} OH \\ OC^3H^5 (OH)^2 \\ OC^3H^5 (OH)^2 \end{cases}$$

Si l'on continue à chauffer le mélange, on arrive à détruire ce diéther. Nous concluons que la réaction de P^2O^5 sur $C^3H^8O^3$ est très complexe, tout en restant limitée.

Préparation de l'acide glycérophosphorique. — Pelouze obtenait l'acide glycérophosphorique en mélangeant l'acide phosphorique vitreux avec de la glycérine. Après avoir chauffé à 100°, le liquide étendu d'eau est saturé par le carbonate de baryte et filtré. Au filtratum, on ajoute la quantité exacte de SO^4H^2 pour précipiter la baryte et mettre l'acide glycérophosphorique en liberté. En opérant ainsi et en évaporant dans le vide l'acide glycérophosphorique, on obtient un liquide épais et incolore.

A la suite de recherches personnelles, nous sommes arrivés à obtenir de l'acide glycérophosphorique pur en décomposant le glycérophosphate de chaux par SO^4H^2 et en évaporant dans le vide l'acide glycérophosphorique, qui, au préalable, avait été traité par l'alcool pour éliminer d'une façon complète le sulfate de chaux.

Fabrication du glycérophosphate de chaux. — Dans une chaudière en fonte émaillée munie d'un agitateur mécanique, on chauffe pendant quatre jours (40 heures) : 150 kilogrammes d'acide phosphorique à 60° Baumé titrant 66 % P^2O^5) et 180 kilogrammes de glycérine industrielle à 28° B. (titrant 94 % $C^3H^8O^3$). La première journée on chauffe vers 150° ; les trois journées suivantes, on règle le chauffage de façon à ne pas dépasser 115 à 125°. L'éthérification terminée, le liquide, qui est devenu noir et épais, est enlevé de la chaudière et étendu de deux fois son poids d'eau. On lui fait subir un traitement au noir animal dans le but de le décolorer. Cette opération a lieu dans une bassine émaillée munie d'un serpentin en plomb permettant de porter la température vers 40°.

La masse est filtrée sur une toile, et le liquide clair est envoyé au moyen d'une pompe rotative dans les cuves de saturation placées à 2 mètres du sol.

On transforme l'acide glycérophosphorique en sel calcique, en le neutralisant par du carbonate de chaux et en achevant cette opération par un lait de chaux. L'expérience nous a démontré que plus la neutralisation est faite lentement, meilleur est le rendement.

Après repos d'environ 12 heures, on siphonne le liquide clair et on l'évapore dans le vide. Après réduction à un quart du volume primitif, les liqueurs sont placées dans de grandes jarres en grès et précipitées par addition d'alcool dénaturé. L'évaporation dans le vide a pour but d'éviter l'emploi d'une grande quantité d'alcool. Lorsque le glycérophosphate de chaux est rassemblé au fond de la jarre, on siphonne l'alcool qui est soumis à une distillation et on essore le glycérophosphate qui est ensuite replacé dans la jarre et lavé à l'alcool dans le but d'extraire les dernières traces de glycérine qu'il peut renfermer.

On l'essore de nouveau, puis on le presse afin d'extraire tout l'alcool et on le place sur des manettes dans une étuve à basse température. Après séchage et pulvérisation, ce produit est livré au commerce. Le dépôt restant dans la cuve de saturation est lavé à l'eau, et cette eau est ensuite traitée comme les liqueurs primitives. Ce traitement donne en moyenne 33 kilogrammes de glycérophosphate de chaux renfermant 25 % P^2O^5 soit 8,25 kil. P^2O^5. Il reste donc dans les résidus 90,750 kil. P^2O^5 à l'état de phosphate de chaux tricalcique.

Chaque opération donne environ 1000 kilogrammes de résidus qui sont soumis à l'action du filtre-presse. Le liquide qui s'écoule entre dans la fabrication pour le montage d'une cuve qui est évaporé et précipité par l'alcool.

Les résidus sont traités dans de grands bacs en plomb par de l'acide sulfurique à 66° dans le but de convertir en phosphate monocalcique le phosphate tricalcique qu'ils renferment.

Les liqueurs de phosphate acide sont concentrées à 40° Baumé et on les transforme ensuite en phosphate d'ammoniaque ou en phosphate de soude. On récupère ainsi la totalité de l'acide phosphorique mis en œuvre.

J'avais essayé d'éthérifier l'acide phosphorique des liqueurs à 40° par un traitement à la glycérine identique au traitement primitif. Mais le rendement n'était que de 1/10 de P^2O^5. J'ai dû abandonner ce procédé, reconnaissant qu'il était préférable de transformer cet acide en phosphate alcalin. Je n'ai pas à entrer ici dans les détails de la fabrication de ces produits dont le *modus operandi* est connu de tout le monde.

La main d'œuvre exigée pour la fabrication du glycérophosphate de chaux est de deux hommes par jour pour une production journalière de 15 kilogrammes et une dépense de 300 kilogrammes de charbon pour l'éthérification de l'acide phosphorique.

Glycérophosphate de soude. — Le glycérophosphate de soude se présente sous la forme d'une masse visqueuse difficilement maniable ; aussi, dans le commerce, on le trouve généralement sous forme de solutions à 50 ou à 75 %.

C'est un liquide incolore, alcalin au tournesol, neutre à la phénol-phtaléïne, ne précipitant pas par le molybdate d'ammoniaqne et ne faisant pas effervescence avec les acides.

On l'obtient par double décomposition entre le glycérophosphate de chaux et une solution de carbonate de soude pur. La solution claire est concentrée dans le vide. Il est très important de faire cette concentration dans le vide. Nous avons essayé de concentrer au bain-marie et nous avons constaté la rapide altération du glycérophosphate de soude qui subit un commencement de saponification et dépose du phosphate de soude. Après concentration on traite par du noir animal et on filtre.

La solution de glycérophosphate de soude à 50 % a pour densité à + 15°C : 1,32 c'est-à-dire 35° Baumé. La solution à 75 % a une densité de 1,38 soit 40° Baumé.

Glycérophosphate de potasse.— Le glycérophosphate de potasse a le même aspect et les mêmes propriétés que celui de soude. On l'obtient par double décomposition entre le sel de chaux et le carbonate de potasse.

Glycérophosphate de magnésie. — Le sel magnésien se présente comme le glycérophosphate de chaux sous la forme d'une poudre blanche à texture cristalline. Sa solubilité et ses réactions chimiques sont les mêmes que celles du sel calcique. Sa préparation est la même que celle du glycérophosphate de chaux. Au carbonate de chaux on substitue le carbonate de magnésie, et au lait de chaux un lait de magnésie.

Glycérophosphate de fer. — Le glycérophosphate de fer, sous forme de paillettes jaune d'or, est très soluble dans l'eau surtout vers 60 à 70°. Il est insoluble dans l'alcool. Il donne la réaction des sels ferreux. Ce sel est très difficile à préparer et sa fabrication demande beaucoup de soin et d'attention.

On prend de l'acide glycérophosphorique brut que l'on place dans des terrines sur un bain-marie. Dans chaque terrine on met 1,500 kil. d'acide et 10 litres d'eau, puis on ajoute de la tournure de fer excessivement fine. On chauffe très légèrement, et là est la partie délicate de l'opération. Si la température atteint 60 à 70° il se dépose du glycérophosphate de fer amorphe et insoluble. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre ; on a une liqueur verte que l'on étend sur des plaques de verre au moyen d'un pinceau. Ces plaques sont placées dans une étuve vers 50°C. Au bout de 24 heures on enlève le glycérophosphate de fer sous forme de paillettes.

J'ai essayé d'obtenir le sel ferrique, et on y arrive facilement en saturant avec de l'oxyde ferrique hydraté l'acide glycérophosphorique. Après saturation, on précipite par l'alcool. Le sel ferrique se présente sous forme d'une poudre blanche presque insoluble dans l'eau. Ce sel ne présente aucun intérêt au point de vue pratique puisque la thérapeutique ne l'a pas encore employé.

Le glycérophosphate ferreux présente une réaction acide très franche.

Glycérophosphates organiques. — Les glycérophosphates de cocaïne, de phénylhydrazine, de pyridine et de quinoléine ont été étudiés tout spécialement par MM. Adrian et Trillat [1].

Glycérophosphate de cocaïne :

$$PhO \begin{cases} (OH \cdot C^{17}H^{21}AzO^{4})^{2} \\ OC^{3}H^{5}(OH)^{2} \end{cases}$$

Le sel de cocaïne s'obtient en saturant une solution de glycérophosphate de chaux par de la cocaïne en solution éthérée. On précipite par l'alcool le glycérophosphate de chaux formé. Après filtration et évaporation, on reprend le résidu par de l'alcool à 95 % qui laisse un peu de glycérophosphate de chaux neutre ; on évapore la solution filtrée et on sèche à 100°. On obtient une masse vitreuse très soluble dans l'alcool et l'eau, presque insoluble dans l'éther.

Les bases faibles telles que la pyridine, l'aniline, la phénylhydrazine et la quinoléine donnent comme produit principal non pas le sel organique correspondant, mais un sel double.

Sel double de phénylhydrazine et de chaux :

$$\left[PhO \begin{cases} OH.\ C^6H^5AzH.\ AzH^2 \\ OC^3H^5\ (OH^2) \\ O \end{cases} \right]^2 Ca$$

Sel double de pyridine :

$$\left[PhO \begin{cases} OHC^5H^5Az \\ OC^3H^5\ (OH)^3 \\ O \end{cases} \right]^2 Ca$$

Sel double de quinoléine :

$$\left[PhO \begin{cases} OH.\ C^9H^5Az \\ C^3H^5\ (OH)^2 \\ O \end{cases} \right]^2 Ca$$

Sel double d'aniline :

$$\left[PhO \begin{cases} OH.\ C^6H^7Az \\ OC^3H^5\ (OH)^2 \\ O \end{cases} \right]^2 Ca$$

Réactions des sels organiques. — *Sel de cocaïne* : Coloration rouge brun avec KI ioduré ; avec SO^4H^2 concentré chaud, mise en liberté d'acide benzoïque reconnaissable à l'odeur.

Sel de phénylhydrazine : Coloration verdâtre avec Fe^2Cl^6 en solution alcoolique.

Sel de pyridine : Précipité jaunâtre avec l'acide picrique. Précipité brun avec KI ioduré.

Sel de quinoléine : Précipité vert par le ferrocyanure de potassium en présence de HCl.

Jusqu'à présent ces sels n'ont pas encore d'application thérapeutique.

Glycérophosphate de quinine. — De tous les glycérophosphates organiques, celui de quinine a reçu seulement des applications sérieuses dans l'art médical. Ce sel est appelé, chose certaine, à remplacer partiellement le sulfate de quinine dans ses nombreuses applications.

Il présente un double intérêt, car l'action de son acide vient se juxtaposer à celle de la quinine.

La théorie permet de prévoir l'existence de deux glycérophosphates répondant aux formules :

$$1^\circ \text{ Sel neutre : } O = P \begin{cases} O.\ C^3H^7O^2 \\ OH.\ C^{20}H^{24}Az^2O^2 \\ OH \end{cases}$$

$$2^\circ \text{ Sel basique : } O = P \begin{cases} O.\ C^3H^7O^2 \\ OHC^{20}H^{24}Az^2O^2 \\ OHC^{20}H^{24}Az^2O^2 \end{cases}$$

Le glycérophosphate de quinine est obtenu par deux méthodes : 1° en neutralisant une solution titrée d'acide glycérophosphorique par une quantité équivalente de quinine ; 2° en pratiquant la double décomposition entre deux solutions, l'une de sel de quinine, l'autre de glycérophosphate de chaux, solutions employées toutes deux en proportions équivalentes.

Il se présente sous forme de fines aiguilles blanches. Ce corps est amer, inodore.

Le glycérophosphate de quinine est peu soluble dans l'eau, même bouillante, 1/2 partie dans 100 parties H^2O. Il est entièrement soluble dans l'alcool bouillant ; vers 15°, 100 parties d'alcool à 95° dissolvent un peu moins de 3 parties.

Ce produit correspond au sel basique qui est le seul sel étudié et a pour formule définitive :

$$O = P \begin{cases} OC^3H^7O^2 \\ OHC^{20}H^{24}Az^2O^2 \\ OHC^{20}H^{24}Az^2O^2 \end{cases} + 4H^2O$$

Il répond à la composition centésimale suivante :

Quinine	72,64 0/0
Acide glycérophosphorique.	19,28 »
Eau	0,09 »

Sa richesse en quinine est très voisine de celle des différents sels employés en thérapeutique : elle est supérieure à celle du sulfate neutre qui titre 59,1 % et elle est sensiblement égale à celle du sulfate officinal qui titre 74,31 %.

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 15 août 98, page 158.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Sur le soufflage chaud au convertisseur.

Par le Prof. **J. Wiborgh.**

(*Jernkontorets Annaler.* — *Stahl und Eisen*, 1899, I, p. 13).

Bien que le procédé Bessemer fonctionne régulièrement depuis plus de trente années, aucun effort sérieux n'a été tenté, du moins à ma connaissance, pour substituer le soufflage chaud au soufflage froid encore en usage. Et cependant, une longue expérience nous a montré tous les avantages que l'on peut retirer de l'emploi d'air chaud, aussi bien dans la fabrication de la fonte au haut-fourneau que dans une foule d'autres opérations métallurgiques. Pourquoi n'en serait-il pas de même dans l'opération de Bessemer ? Cette opération est, en somme, un procédé de combustion, par lequel le silicium, le manganèse, le phosphore, etc., se combinent à l'oxygène de l'air. N'est-il pas probable que, toutes les autres conditions restant les mêmes, cette combinaison ou cette combustion s'effectuerait plus facilement si l'air était préalablement chauffé ?

De nombreuses observations tendent à montrer que l'opération Bessemer, appliquée à une qualité donnée de fonte, marche en allure plus chaude en été qu'en hiver. Ceci provient, en partie du moins, de ce fait que, dans le premier cas, le convertisseur et la poche de coulée sont plus chauds, et que, par conséquent, les pertes de chaleur par radiation sont moindres que dans le second cas. Mais, en outre, il est très probable que la température propre de l'air introduit dans la boîte à vent exerce déjà une influence appréciable, bien que la différence maximum de température ne puisse guère excéder 50° C. Il est donc vraisemblable que si la température du vent était portée à 400 ou 500° C., l'allure de l'opération serait nettement plus chaude ; on pourrait alors charger au convertisseur des numéros de fonte beaucoup plus pauvres en silicium, les tuyères ne se boucheraient pas aussi facilement, et enfin la perte serait réduite au minimum. Plus particulièrement, dans le cas du convertisseur de faible capacité, le soufflage chaud présenterait des avantages très appréciables, de même que dans tous les types d'opérations basiques où l'on emploie des fontes au bois. Dans ce dernier cas, il est probable que le soufflage chaud permettrait de travailler des fontes relativement peu phosphoreuses, et d'obtenir cependant un métal bien fluide à la fin de l'opération.

En somme, c'est surtout dans le cas des petits convertisseurs et pour l'opération basique que le soufflage chaud présente le plus d'avantages.

Dans les expériences entreprises à Zeltweg (Styrie) en 1873, on avait craint tout d'abord que le soufflage chaud ne détruisît plus rapidement le fond du convertisseur. Ce désavantage n'est pas à craindre dans l'opération basique. Au contraire ; plus la teneur de la fonte en silicium peut être réduite par l'emploi de l'air chaud, plus longue est la durée des tuyères et du fond.

En ce qui concerne le chauffage de l'air, il semble à première vue que cette opération doive exiger l'emploi d'appareils énormes et coûteux. En réalité, il suffit d'examiner la question d'un peu près pour voir qu'il n'en est rien, et qu'un réchauffeur d'air, de type analogue à ceux que l'on adjoint aux hauts-fourneaux, ne présente plus que des dimensions fort modestes lorsqu'on l'applique à l'opération Bessemer. Je vais en donner les raisons.

I. — Il est vrai que, dans l'opération Bessemer, le volume d'air introduit par seconde est considérable. Mais, comme l'opération est de courte durée, le volume d'air total que l'on doit faire passer dans le réchauffeur est assez faible si on le compare à celui qui traverse un réchauffeur de haut-fourneau pendant le temps compris entre deux inversions de valves. Par exemple, si 8 tonnes de fonte doivent être décarburées dans un convertisseur avec un soufflage à 400° C., l'appareil de chauffage n'a à fournir que 300 000 calories pour porter l'air à la température voulue. Or, si l'air d'un haut-fourneau ordinaire à coke devait être chauffé à la même température dans un régénérateur, les valves étant inversées une fois par heure, l'appareil devrait fournir 1 500 000 calories ; ses dimensions seraient donc cinq fois plus grandes que dans le cas de l'appareil appliqué au convertisseur.

II. — On admet généralement que l'uniformité de température du soufflage est une des conditions nécessaires au bon fonctionnement du haut-fourneau ; mais, lorsqu'on fait usage d'un appareil de chauffage régénérateur, il est évident que la température doit tomber par degrés pendant le passage de l'air à travers le réchauffeur, puisque celui-ci se refroidit peu à peu ; ce n'est donc qu'en donnant à cet appareil des dimensions énormes qu'on arrive à réduire suffisamment la chute de température, pour éliminer toute influence nuisible provenant de cette cause.

Dans l'opération Bessemer, les conditions sont tout autres. Ici, l'air doit pénétrer dans la masse de métal liquide ; il provoque ainsi un refroidissement, qui d'ailleurs doit être plus que contrebalancé, au cours de l'opération, par la combustion du silicium et du manganèse que renferme la fonte. Mais, au début du soufflage, alors que la température de la fonte est encore relativement basse, ce refroidissement peut avoir le grave inconvénient de rendre le métal pâteux ; l'air passe donc avec plus de difficulté et l'oxydation est ralentie. Au contraire, par l'emploi d'air chaud, ce refroidissement est singulièrement atténué. Le soufflage chaud semble donc tout indiqué, surtout au début de l'opération, alors que la charge est à sa température la plus basse. Dans la mesure même où cette température s'élève grâce à l'oxydation, celle de l'air peut être ensuite abaissée sans préjudice pour le soufflage.

Pour des raisons qu'il est facile de comprendre, cette circonstance tend à prouver qu'un réchauffeur adjoint à un convertisseur Bessemer n'exigerait que des dimensions assez restreintes.

III. — L'opération Bessemer exige un soufflage à pression élevée (1 à 2 atmosphères) ; mais, par suite même de cette circonstance, l'air passant à travers le réchauffeur d'air et les conduites aura un volume considérablement réduit, ce qui tend encore à réduire les dimensions de l'appareil.

Calcul approximatif des dimensions d'un réchauffeur d'air pour convertisseur Bessemer.

Supposons que le convertisseur reçoive a tonnes de fonte ; que, pour chaque tonne, il faille 300 mètres cubes d'air à 0° C. et 760 millimètres de pression ; que cet air, après avoir traversé le réchauffeur au commencement du soufflage, ait une température de 500° C., et que sa température ne soit plus que de 400°C. à la fin du soufflage, la chute de température étant ainsi de 100°C. La température moyenne du soufflage sera donc 450° C. Supposons, en outre, que la durée du soufflage soit de dix minutes, et que la pression de l'air soit de 1000 millimètres supérieure à la pression atmosphérique.

Volume du régénérateur. — Un mètre cube d'air pesant 1,29 kil. et sa chaleur spécifique étant 0,24, la quantité de chaleur nécessaire au chauffage de l'air sera :

$$a \times 300 \times 1,29 \times 0,24 \times 450 = 41\,800 \times a \text{ calories.}$$

C'est cette quantité de chaleur que doit fournir le réchauffeur. Un mètre cube de briques pèse 2 000 kilogrammes, et la chaleur spécifique de la brique est 0,25. En admettant que les espaces vides du régénérateur (espaces où circule l'air) représentent la moitié de son volume, chaque mètre cube du régénérateur contiendra 1 000 kilogrammes de briques seulement, et si son volume total est x mètres cubes, le poids de la brique sera 1 000 x kilogrammes. Pour chaque degré centigrade dont elle se refroidit, cette masse de briques fournit $x \times 1\,000 \times 0,25$ calories. Comme la température de l'air pendant le soufflage est supposée tomber de 100° C. et que cette chute de température est le résultat d'un refroidissement correspondant du régénérateur, la température de celui-ci devra également tomber de 100° C. On a donc l'équation suivante :

$$x \times 1\,000 \times 0,25 \times 100 = 41\,800 \times a,$$

d'où

$$x = 1,7 \times a.$$

Note. — Pour un convertisseur de 8 tonnes, le volume du régénérateur sera de 13,5 m³. Il sera de 10,2 m³ pour un convertisseur de 6 tonnes, et de 8,5 m³ pour un convertisseur de 5 tonnes.

Diamètre du régénérateur. — Appelant V_0 le volume d'air nécessaire à 0° C. et 760 millimètres et V_1 le même volume chauffé à 450° C. et amené à la pression de 1 000 millimètres au-dessus de la pression atmosphérique, nous avons entre ces volumes la relation suivante :

$$V_0 = \frac{V_1}{(1 + 0,00367 \times 450)} \times \frac{1\,000 + 760}{760}.$$

D'autre part, nous avons vu plus haut que

$$V_0 = 300 \times a,$$

Nous avons donc :

$$V_1 = 300 \times a \frac{(1 + 0,00367 \times 450) \times 760}{1760} = 343,3 \times a \text{ mètres cubes.}$$

Si la durée du soufflage est de dix minutes, le volume d'air par seconde sera

$$\frac{343,3}{10 \times 60} \times a = 0,57 \times a \text{ mètres cubes.}$$

Si le régénérateur est à section circulaire de diamètre D, la surface de cette section sera $\frac{\pi D^2}{4}$. La section des passages d'air, devant être la moitié de celle du régénérateur, sera $\frac{\pi D^2}{8}$. En admettant que la vitesse de l'air chaud dans le régénérateur soit de 4 mètres par seconde, ce qui n'est pas excessif, le volume d'air passant dans le réchauffeur pendant une seconde sera $\frac{\pi D^2}{2}$ mètres cubes. Mais nous avons déjà calculé d'autre part que ce volume est égal à $0,57 \times a$ mètres cubes. On obtiendra donc le diamètre du régénérateur au moyen de l'équation :

$$\frac{\pi D^2}{2} = 0,57 \times a,$$

d'où

$$D = \sqrt{0,363a}.$$

Note. — Le diamètre du régénérateur sera de 1,70 m. pour un convertisseur de 8 tonnes, de 1,45 m. pour un convertisseur de 6 tonnes et de 1,35 m. pour un convertisseur de 5 tonnes.

Hauteur du régénérateur. — Soit h la hauteur du régénérateur et D son diamètre. Son volume est

$\frac{\pi D^2 h}{4}$. Puisque le diamètre et le volume ont été précédemment déterminés et trouvés respectivement égaux à $\sqrt{0,363 a}$ et 1,7 a, nous avons :

$$\frac{\pi \times 0,363 a \times h}{4} = 1,7\, a$$

d'où

$$h = 6 \text{ mètres.}$$

La hauteur du régénérateur est donc toujours la même — 6 mètres — et son diamètre seul varie avec les dimensions du convertisseur.

J'accorde volontiers que le calcul précédent n'est pas absolument exact, puisqu'il est uniquement basé sur le poids des briques du régénérateur et qu'on n'a pas tenu compte de sa surface. Ce calcul suffit néanmoins à prouver qu'un réchauffeur pour appareil Bessemer n'exige pas de bien grandes dimensions.

Section des tuyères du convertisseur et force motrice nécessaire pour le soufflage chaud. — L'affinage de la fonte au convertisseur consiste en une oxydation du silicium, du manganèse, du carbone, etc., et exige, par conséquent, une quantité d'oxygène qui dépend de la proportion de ces éléments dans le métal traité. Toutefois, l'expérience a prouvé que la quantité moyenne d'oxygène, nécessaire pour une tonne de fonte, est fournie largement par 300 mètres cubes d'air à 0° C. et 760 millimètres. Si, au lieu d'air froid, on souffle de l'air chaud à la température de t degrés, et si l'opération est de même durée qu'avec soufflage froid, la section des tuyères doit être $(1 + \alpha t)$ fois plus grande, ou bien la durée du soufflage doit être prolongée. Dans un cas comme dans l'autre, on est conduit à une dépense supplémentaire de force motrice pour forcer le vent à travers la charge.

Il semble donc qu'à ce point de vue l'adoption du soufflage chaud serait plutôt désavantageuse. En réalité, il n'en est rien. Il résulte des analyses faites par A. Tamm et G.J. Snelus qu'au début du soufflage, et peut-être même pendant toute la durée de l'opération, la charge est traversée par une certaine quantité d'oxygène libre. Ceci est surtout vrai lorsque la température du métal est un peu basse ou que l'épaisseur du bain est faible. Dans ce cas, tout l'oxygène n'est pas consommé, ou, ce qui revient au même, il faut souffler plus longtemps. Il est évident, au contraire, que le soufflage chaud favorise la combustion et, par conséquent, l'absorption d'oxygène. Il s'ensuit que le poids d'air nécessaire en pratique sera plus faible que dans le cas du soufflage froid, et que, d'autre part, on pourra réduire l'épaisseur de la charge.

Ces deux facteurs servent à contrebalancer l'accroissement de force motrice qui résulterait du soufflage d'une plus grande quantité d'air chaud.

Le réchauffeur doit être construit de telle sorte que la température de l'air puisse être réglée à volonté.

La chaleur susceptible d'être transmise à la charge par le moyen de cet appareil est loin d'être négligeable. D'après les calculs qui précèdent, l'air porté à la température de 400° C. entraîne avec lui 41 800 calories pour chaque tonne de fonte soumise à l'affinage. En supposant la chaleur spécifique de la fonte en fusion égale à 0,3, cette quantité de chaleur serait capable d'élever la température de la charge de

$$41\,800 = 1\,000 \times 0,3 \times x^{\circ}$$

d'où

$$x = 140^{\circ}\text{C.}$$

Le professeur Ledebur a calculé que 1 % de silicium dans la fonte élève la température de la charge de 300°C. et que 1 % de phosphore l'élève de 183° C. Il semble donc qu'en soufflant de l'air à 450°C., il serait possible de produire un effet correspondant approximativement à la présence de 0,5 % de silicium ou de 0,75 % de phosphore. Si l'on joint à cela que la température du soufflage peut être réglée à volonté, on conçoit que l'emploi du réchauffeur d'air constituerait un excellent régulateur, permettant d'obtenir un métal de fluidité convenable sans addition de corps étrangers.

L'utilisation des gaz de haut-fourneau et des gaz de fours à coke.

Par **M. Enrique Disdier.**

(*Iron and Steel Institute*, 1899. — *Industries and Iron*, 1899, p. 367).

L'idée d'utiliser les gaz de haut-fourneau dans des moteurs appropriés est d'une importance considérable pour l'avenir de l'industrie sidérurgique. Bien que, jusqu'ici, les expériences faites en vue de cette utilisation n'aient pas dépassé la limite de simples essais, il est certain qu'elles constitueront la base d'un développement très prochain. A moins qu'on ne trouve un meilleur système d'utilisation de ces gaz, les progrès actuellement réalisés peuvent être comparés, comme importance, à ceux que l'on observa lorsqu'on fit la première application de ces gaz au chauffage des générateurs. Ce qui est certain, c'est que les gaz constituent un sous-produit très précieux, qui doit être économisé, et que tous les efforts doivent être tentés pour réduire à un minimum la perte fort appréciable (environ 10 %) que l'on subit chaque fois qu'on abaisse la cloche pour recharger le haut-fourneau.

Les gaz de haut-fourneau, comparés aux gaz analogues, présentent quelques désavantages caractéristiques qu'il importe d'étudier avec soin. Ce sont :

1° Leur composition variable.

2° Le faible rapport des gaz combustibles aux gaz non combustibles.

3° Le mélange de grandes quantités de poussières, de vapeurs acides et de vapeurs métalliques.

4° Leur forte teneur en humidité.

Les variations fréquentes dans la marche du haut-fourneau sont connues comme la cause principale de la variation de composition des gaz du gueulard. Lorsque le haut-fourneau fonctionne mal, la quantité et la qualité des gaz peuvent devenir si inférieures qu'on ne peut même pas songer à les utiliser dans les réchauffeurs d'air ou de vapeur. Ces inconvénients sont diminués dans une large mesure lorsque l'installation comprend plusieurs hauts-fourneaux, parce qu'il est rare que le fonctionnement soit défectueux pour tous à la fois. Mais si la fonderie ne possède qu'un ou deux hauts-fourneaux, il faut toujours avoir en réserve les moyens nécessaires pour suppléer au manque de gaz, soit qu'on utilise un gazogène auxiliaire, soit que les chaudières ou les réchauffeurs d'air soient disposés pour marcher au charbon.

Les gaz de haut-fourneau à coke sont pauvres en constituants combustibles. En fait, ils se trouvent juste à la limite utilisable pour le moteur à gaz. Mais c'est là une difficulté que surmonte aisément le constructeur de moteurs à gaz ; il lui suffit, en effet, d'augmenter les dimensions et le nombre des moteurs pour obtenir la puissance nécessaire, et d'avoir recours à une plus grande compression initiale du mélange explosif de gaz et d'air dans le cylindre.

On a beaucoup discuté sur la possibilité de construire des moteurs à gaz de dimensions relativement faibles et capables en même temps de développer plusieurs centaines de chevaux ; mais, à cet égard, l'industrie en est encore aux tâtonnements. Toujours est-il qu'on a déjà construit des moteurs à gaz de plus de 1 000 chevaux, et que la solution définitive du problème est attendue incessamment.

Il suffit de se reporter aux opinions très compétentes exprimées récemment [1] pour se convaincre que la présence de poussière est réellement le principal obstacle à surmonter dans l'utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice. C'est certainement ce point qui est le plus digne d'attention. La résistance qu'offre le gaz de haut-fourneau au dépôt de la poussière qu'il tient en suspension laisse supposer qu'il sera difficile d'arriver à une marche économique du moteur, en admettant que celui-ci pût être maintenu en bon état. A moins que la proportion de poussière ne puisse être considérablement réduite sans l'emploi d'appareils encombrants et coûteux, cet inconvénient contrebalancera sans doute un grand nombre des avantages que l'on est en droit d'attendre de l'utilisation du gaz de haut-fourneau comme source directe d'énergie dans le cylindre du moteur, alors qu'on ne l'emploie jusqu'ici qu'indirectement au chauffage de la vapeur qui doit actionner la machine.

Les expériences entreprises par la Compagnie Cockerill à Seraing, les 19 et 20 juillet 1898 [2], avec un moteur à gaz de 200 chevaux, ont montré que l'on pouvait obtenir 181 chevaux avec une consommation de 3,33 mc. de gaz de haut-fourneau par cheval-heure. Le gaz employé était assez riche et donnait 981 calories par mètre cube.

Il reste à savoir pendant combien de temps on pourrait maintenir ces résultats en pratique, et combien de temps le moteur pourrait fonctionner sans accident, malgré tous les efforts faits pour débarrasser le gaz de poussière et de vapeurs acides. Quoi qu'il en soit, les expériences se poursuivent actuellement, et la réputation des établissements où on les a entreprises permet d'espérer qu'elles aboutiront à des résultats sérieux. En attendant, et jusqu'à ce que la solution définitive du problème soit atteinte, il serait imprudent de modifier les installations actuelles et d'entreprendre l'exploitation d'un système qui est susceptible de donner encore bien des déboires.

La quantité d'humidité que renferme le gaz de haut-fourneau, bien qu'assez importante, est considérée comme une question tout à fait secondaire.

L'économie qui résulterait de l'application directe du gaz de haut-fourneau à la production de force motrice présente un intérêt capital. La production d'une tonne de fonte exige une tonne de coke ; d'autre part, un cheval-heure correspond à la consommation de 4 mètres cubes de gaz de haut-fourneau. En acceptant ces chiffres, et en tenant compte des observations et des calculs de Griener et Lürmann, on constate qu'un haut-fourneau est capable, à l'aide de ses gaz perdus, de produire environ 2 100 chevaux [3] par 100 tonnes de fonte produites journellement, toutes réserves faites pour le chauffage de l'air. Or, dans les meilleures conditions de chauffage des chaudières au moyen des mêmes gaz, le même haut-fourneau ne produit que 600 chevaux environ [4]. La différence (1 500 chevaux) est en faveur de l'utilisation directe dans le moteur à gaz.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le haut-fourneau ; il y a lieu d'étudier maintenant son complément indispensable : le four à coke, qui peut être également utilisé à la production de force motrice. Dans le cas des fours à coke du type « four à cornue » on compte 25 à 30 éléments de fours pour alimenter un haut-fourneau produisant 100 tonnes de fonte par jour. Cette subdivision des fours à coke constitue déjà une différence très importante avec le haut-fourneau lui-même, en ce qui concerne la régularité de composition du gaz produit ; car, si deux ou trois éléments viennent à être mis hors de service ou à mal fonctionner, la quantité et la qualité du gaz que fournit l'ensemble n'en sont pas altérées d'une façon appréciable. La première objection que nous avions formulée au sujet de l'emploi du gaz de haut-fourneau n'existe donc plus dès qu'il s'agit d'utiliser le gaz de four à coke. De plus, ce

---

(1) *Iron and Steel Institute*, mai 1898. — *Verein Deutsche Eisenhüttenleute*, février 1898.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1899, p. 200.

(3) *Stahl und Eisen*, XCVIII, 259.

(4) Griener. — *Journ. Iron and Steel Institute*, 1898, p. 1.

dernier est très riche en constituants combustibles et peut être comparé, à ce point de vue, au gaz d'éclairage ordinaire. Il n'entraîne avec lui que peu de poussière ; il est exempt de vapeurs métalliques et sa teneur en humidité est très faible. Il s'ensuit donc naturellement qu'avec le gaz de four à coke toutes les difficultés rencontrées jusqu'ici dans l'emploi du gaz de haut-fourneau n'existent plus.

Les fours à coke peuvent être classés en deux catégories : ceux dans lesquels les sous-produits (goudron, ammoniaque, etc.), sont récupérés, et ceux qui brûlent leur gaz sans récupération préalable des sous-produits. Ces deux types de fours assurent donc leur propre chauffage, et, de plus fournissent un excédent de chaleur qui est généralement utilisé au chauffage des chaudières. Dans des générateurs convenablement disposés, reliés à des fours à coke utilisant un charbon à 27-30 $^0/_0$ de matières volatiles, chaque kilogramme de charbon chargé évapore 11 kilogrammes d'eau sous une pression de 5 atmosphères. Un jeu de fours à coke de ce type, produisant 100 tonnes de coke par jour avec 140 tonnes de charbon, donnera ainsi 140 000 kilogrammes de vapeur à 5 atmosphères. Si la consommation horaire de vapeur (à cette pression) est de 12 kilogrammes par cheval, le jeu de fours donnera 500 chevaux environ par vingt-quatre heures, soit 5 chevaux par tonne de coke.

Pour chauffer ces fours à récupération, chargés avec le charbon cité plus haut, on n'utilise que 60 $^0/_0$ de la chaleur fournie par la combustion du gaz qu'ils produisent ; le reste, soit 40 $^0/_0$, est utilisé au chauffage des générateurs. Si l'on travaille avec une houille donnant 71 $^0/_0$ de coke et 270 mètres cubes de gaz par tonne, on obtient $270 \times \frac{100}{71} = 380$ mètres cubes de gaz pour une tonne de coke, soit 3 800 mètres cubes pour la production journalière de 100 tonnes. Les 40/100 de cette quantité représentent encore 15 200 mètres cubes. Divisant ce chiffre par 500 chevaux et par vingt-quatre heures, le volume de gaz par cheval-heure est égal à 1,27 mc. En d'autres termes, on obtient un cheval-heure pour une dépense de $1,27 \times 4800 = 6107$ calories. En pratique, il faut le reconnaître, les résultats sont loin d'être aussi avantageux.

Si, en travaillant avec des fours à régénérateurs, il était possible de restituer au gaz et à l'air employés pour le chauffage la totalité des calories entraînées normalement dans les produits de la combustion, on pourrait utiliser dans le moteur ou tout autre appareil 40 $^0/_0$ du gaz total produit. Mais l'expérience a montré que lorsque les fours sont chauffés avec leur propre gaz, dont le pouvoir calorifique est très élevé, il est impossible de restituer toute cette chaleur. On brûle donc, en réalité, plus de 60 $^0/_0$, bien que le four n'exige que la quantité de chaleur fournie par ce pourcentage de gaz.

Une première conséquence, c'est que la chaleur reçue par la chaudière vient de deux sources, l'une étant la chaleur *sensible* entraînée par les produits de la combustion *de plus de 60 $^0/_0$ du gaz*, l'autre étant due à la combustion du reste, qui est inférieur à 40 $^0/_0$. L'expérience montre également que 40 $^0/_0$ environ de la vapeur produite sont attribuables à la première source de chaleur, et 60 $^0/_0$ à la seconde. Ainsi, 200 chevaux proviennent de la chaleur fournie par les produits de la combustion, et 300 chevaux par le gaz réellement brûlé sous le générateur.

Pour bien préciser ce cas, nous pouvons supposer que la chaleur correspondant à 70 $^0/_0$ (au lieu de 60 $^0/_0$) du gaz est nécessaire pour chauffer les fours ; nous n'avons plus alors que 30 $^0/_0$ disponibles. Les 30/100 de 38000 mètres cubes représentent 11 400 mètres cubes, et la quantité de gaz utilisable dans le moteur est $11\,400 \times 0,60 = 6840$ mètres cubes En prenant le pouvoir calorifique de ce gaz égal à 4809 calories par mètre cube, et supposant que 1 cheval-vapeur est produit dans le moteur par la dépense de 2500 calories, nous voyons que 1 mètre cube de gaz fournira $\frac{4809}{2500} = 1,92$ chevaux-heure.

Ainsi, $\frac{6840 \times 1,92}{24} = 547$ chevaux peuvent être obtenus de 6840 mètres cubes, tandis que la même quantité ne produirait que $500 \times 0,60 = 300$ chevaux si on l'utilisait au chauffage du générateur. La différence, 247 chevaux, est donc en faveur du moteur à gaz pour utiliser l'excédent de gaz fourni par une batterie de fours produisant 100 tonnes de coke par jour.

Depuis quelques années, on préconise beaucoup l'installation des fours à coke à proximité des hauts-fourneaux. Les avantages de ce système sont les suivants :

1° On peut contrôler la marche des fours à coke, condition indispensable de la bonne marche du haut-fourneau lui-même.

2° On peut utiliser différentes variétés de charbons, que l'on mélange suivant les besoins et les conditions de marche du haut-fourneau.

3° On évite en partie l'émiettement du coke, inévitable avec le mode habituel de manipulation et de transport.

4° On peut contrôler plus aisément la teneur du coke en humidité.

5° Dans la plupart des cas, les frais de transport, de chargement et de déchargement sont moindres pour le coke que pour le charbon.

6° On économise le combustible en utilisant les gaz des fours à coke au chauffage des générateurs.

Nous allons maintenant considérer le cas d'une installation de haut-fourneau avec four à coke produisant 100 tonnes de fonte par jour avec une consommation de 1 tonne de coke par tonne de fonte produite. Nous supposerons que le coke est fabriqué avec un charbon donnant 71 $^0/_0$ de coke et 270 mètres cubes de gaz par tonne. Chaque haut-fourneau fournit également par jour 200 000 mètres cubes de gaz en excès sur la quantité nécessaire aux réchauffeurs d'air.

Première méthode. — Dans les meilleures conditions, en chauffant les générateurs avec le gaz des fours à coke, on obtient $\frac{140000}{12 \times 24} = 486$, soit environ 500 chevaux, tandis que les gaz du haut-fourneau

donnent $\frac{200000}{1,2 \times 12 \times 24} = 579$, soit environ 600 chevaux. La force motrice totale est donc de 1100 chevaux ; mais on peut admettre que, dans les installations actuelles, on atteint à peine les deux tiers de ce chiffre.

Seconde méthode. — Si maintenant le gaz des fours à coke est utilisé à la production de vapeur, et en admettant qu'on puisse utiliser convenablement le gaz de haut-fourneau dans un moteur approprié, les résultats seraient : 500 chevaux provenant des fours et $\frac{200000}{24 \times 4} = 2083$, soit environ 2 100 chevaux provenant du gaz de haut-fourneau. Le total ressort donc à 2 600 chevaux, soit un excédent de 1 500 chevaux sur le total précédent.

Troisième méthode. — Il existe une troisième solution du problème. Elle consiste à chauffer les fours à coke au moyen du gaz de haut-fourneau et à utiliser le gaz des fours à coke dans le moteur. Le tableau suivant indique les principaux facteurs relatifs à la combustion de 1 mètre cube de gaz mesuré à la température de 0° C. et sous la pression de 760 millimètres.

	Température de combustion	Calories	Air nécessaire		Produits de la combustion	
			kilos	mètres cubes	kilos	mètres cubes
Gaz de four à coke .	2595° C	4809	6,2635	4,8430	6,7379	5,5239
Gaz de haut-fourneau	1650° C	880	0,9234	0,7138	2,1546	1,5660

	Chaleur spécifique	Poids du mètre cube
Gaz de four à coke non brulé.	0,740	0,4742 kil.
Gaz de haut-fourneau non brûlé	0,264	1,2312 —
Produits de combustion du gaz de four à coke.	0,275	1,2198 —
Produits de combustion du gaz de haut fourneau.	0,247	1,3758 —
Air	0,2375	1,2932 —

Si 1 mètre cube de gaz de haut-fourneau et la quantité d'air nécessaire à sa combustion sont portés à 750° C. avant d'être utilisés, la chaleur *sensible* entraînée dans le four sera :

Gaz de haut-fourneau	$750 \times 0,264 \times 1,2312 =$	243,75
Air.	$750 \times 0,2375 \times 0,9234 =$	164,45
Calories totales.		408,20

La température théorique de combustion sera alors élevée à :

$$\frac{480,2 + 880}{0,5330} = 2417°C.$$

Les produits de combustion à 1 100° C. contiendront :

$$1\,100 \times 0,247 \times 2,1546 = 586,3 \text{ calories}$$

et la différence, soit :

$$480,2 + 880 - 586,3 = 701,9 \text{ calories}$$

sera utilisée au chauffage du four.

Supposons que le gaz du four à coke soit à la température de 20° C. et que l'air nécessaire à sa combustion soit chauffé à 350° C. La chaleur *sensible* sera :

Gaz de four à coke	$20 \times 0,740 \times 0,4749 =$	7,02
Air.	$350 \times 0,2375 \times 6,2635 =$	520,65
Calories totales.		527,67

et la température théorique de combustion sera :

$$\frac{527,67 + 4808,98}{1,8526} = 2881°C.$$

Les produits de combustion à 1 100° C. contiendront

$$1\,100 \times 0,275 \times 6,73792 = 2037,86 \text{ calories,}$$

et il restera dans le four 3298,79 calories.

Pour remplacer 1 mètre cube de gaz de four à coke, il faudra :

$$\frac{3298,79}{701,9} = 4,7 \text{ mètres cubes de gaz de haut-fourneau.}$$

Les produits de la combustion pèseront alors $2,1546 \times 4,7 = 10,1266$ kilogrammes, et occuperont un volume de $1,566 \times 4,7 = 7,3602$ mètres cubes.

Si les produits de la combustion de 1 mètre cube de gaz de haut-fourneau sont amenés à restituer (par le moyen d'un régénérateur) 408,2 calories, ou 70 % de leurs 586,3 calories (de chaleur *sensible*), leur température finale sera :

$$\frac{586,3 - 408,2}{2,1546 \times 0,247} = 334^{\circ}C.$$

Si les produits de la combustion de 1 mètre cube de gaz de four à coke rendent 520,65 de leurs 2037,86 calories, ils retiendront 1517,21 calories. Mais, pour s'échapper à la température de 334° C., ils ne devraient retenir que $334 \times 0,73792 \times 0,275 = 618,77$ calories. Il y a donc un excédent de $1517,21 - 618,77 = 898,44$ calories, et cet excès équivaut à

$$\frac{880 - (334 \times 0,533)}{898,44} = 1,25 \text{ mètre cube de gaz de haut-fourneau.}$$

Ainsi, l'équivalent total de 1 mètre cube de gaz de four à coke est $4,70 + 1,25 = 5,95$ mètres cubes de gaz de haut-fourneau. Les produits de combustion de cette quantité de gaz pèsent 12,8199 kilogrammes et mesurent 9,3177 mètres cubes. En supposant les pouvoirs calorifiques des deux gaz égaux respectivement à 4809 et 880, et en supposant que 1 cheval-vapeur est produit par la dépense de 2 500 ou de 3 500 calories respectivement, suivant qu'on emploie le gaz de four à coke ou celui de haut-fourneau pour actionner le moteur, la consommation de 1 mètre cube de chaque gaz produira 1,92 et 0,252 cheval-heure. On voit que ces deux résultats sont dans le rapport de 7,62 à 1, et l'on en a déduit que 5,95 mc. de gaz de haut-fourneau équivalent en pouvoir calorifique à 1 mètre cube de gaz de four à coke. Ceci indique une différence de

$$\frac{(7,62 - 5,95) \times 100}{5,95} = 28 \%$$

en faveur du dernier. En outre, il faut considérer que le gaz de four à coke n'exige pas de si grosses conduites, qu'il n'a pas besoin d'être comprimé fortement, et surtout qu'il n'entraine avec lui ni poussières, ni vapeurs acides ou métalliques.

Si les données qui précèdent sont appliquées au cas qui nous occupe, la quantité de gaz de four à coke utilisable sera de

$$270 \times \frac{100}{71} \times 100 = 38\,000 \text{ mètres cubes}$$

qui, à raison de 1,92 cheval-heure par mètre cube, fourniront 3040, soit environ 3 000 chevaux. Pour remplacer, dans les fours à coke, les 70 % de chaleur produite par leurs gaz, c'est-à-dire la chaleur correspondant à $38000 \times 0,70 = 26\,600$ mètres cubes, il faut brûler $26\,600 \times 5,95 = 158270$ mètres cubes de gaz de haut-fourneau. Ceci laissera un excédent de 41730 mètres cubes, soit un peu plus d'un cinquième du total, et cet excédent pourra être utilisé dans le moteur où il fournira $\frac{41730}{4 \times 24} = 435$ chevaux. La force motrice totale obtenue par cette méthode est donc de 3 475, soit environ 3 500 chevaux, c'est-à-dire supérieure de 2 400 et de 900 chevaux, respectivement, à la force motrice fournie par la première et par la seconde méthode. Le système qui consiste à chauffer les fours à coke au moyen du gaz de haut-fourneau et à utiliser les gaz de four à coke à la production de force motrice présente donc des avantages très réels, même dans les cas où les gaz de haut-fourneau pourraient être employés d'une façon satisfaisante dans le moteur.

Il n'y a pas de difficulté à chauffer les fours à coke au moyen de gaz de haut-fourneau. Il est également très facile de faire détoner dans un moteur du gaz de four à coke, dont on a récupéré au préalable les sous-produits.

Au point de vue de l'utilisation à la prodnction de force motrice, le gaz de four à coke possède de grands avantages sur le gaz de haut-fourneau. Il donne, pour une même dimension de moteur, une force motrice supérieure de 30 % à celle que fournit le gaz de haut-fourneau. Les conduites de gaz et les conduites de distribution sont évidemment plus petites, ce qui réduit d'autant les frais d'installation. De plus, le gaz de four à coke, contenant des huiles légères, constitue un excellent éclairant. Employé dans le four à sole ou les fours de réchauffage, il peut être considéré comme le combustible idéal, car la durée du chauffage est moindre, les dimensions des régénérateurs peuvent être réduites et les gazogènes spéciaux deviennent inutiles.

Pour le cas d'une installation analogue à celle que nous avons précédemment décrite et produisant 100 tonnes de fonte par jour, si l'on met à part la quantité de gaz nécessaire à la force motrice, il reste encore un résidu journalier de 30 000 mètres cubes de gaz de four à coke, qui peuvent remplacer 9396 tonnes de charbon par an, si on les utilise comme combustible.

Conclusions

Nous avons vu que, par la seconde méthode d'utilisation des deux espèces de gaz, on peut produire jusqu'à 2 600 chevaux et que le bénéfice net s'élève à 1 500 chevaux. Avec une consommation de 1,5 kil. de charbon par cheval-heure, ceci représente une économie annuelle de 19 440 tonnes de houille.

Par la troisième méthode, l'augmentation en force motrice est de 2400 chevaux, et l'économie de charbon correspondante s'élève à 31 104 tonnes. Lorsqu'on n'utilise dans le moteur que le gaz des fours à coke, sans utiliser l'excédent des gaz du haut-fourneau s'élevant à environ 21 % de la production, la production supplémentaire de force motrice est de 1 900 chevaux et l'économie de charbon est de 24 624 tonnes par an.

Il faut s'attendre à des transformations profondes dans l'industrie du fer et de l'acier le jour où le four à coke sera construit au pied du haut-fourneau, les deux appareils formant un ensemble parfait, fonctionnant d'après la troisième méthode. Cette pratique dispensera des chaudières à vapeur, des tuyauteries, des machines elles-mêmes et des gazogènes. Tous ces appareils compliqués seront remplacés par une simple conduite principale de gaz sur laquelle seront branchés, d'une part, les hauts-fourneaux, d'autre part, les moteurs. On emploie couramment aujourd'hui des moteurs de 250 chevaux qui pourraient fonctionner au gaz de four à coke sans modification appréciable. Quant à l'adoption de machines plus puissantes, allant jusqu'à 1000 chevaux, elle n'est, à coup sûr, qu'une simple question de temps.

Fabrication industrielle du ferrosilicium.

Par **M. G. de Chalmot.**

(*American Journal of Chemistry. — Engineering and Mining Journal*, 1899, p. 204).

On a réussi, il y a quelques années, à obtenir au haut-fourneau des ferrosiliciums à 11-13 % de silicium, que l'on a utilisés avec succès dans le finissage de l'acier ou pour l'obtention de métaux spéciaux. Mais on a remarqué qu'au haut-fourneau, il était impossible de pousser la teneur en silicium au-delà de cette limite. On y arrive au contraire très aisément en mettant à profit la chaleur énorme du four électrique, et j'ai pu préparer dans cet appareil des siliciures de fer contenant de 12 à 46 % de silicium.

Dans les alliages renfermant jusqu'à 46.5 %, et probablement dans ceux qui en renferment jusqu'à 50 %, le fer et le silicium se trouvent chimiquement combinés ; le métal ne renferme ni fer libre, ni silicium libre. Au contraire, si l'on parvient à obtenir un métal renfermant plus de 50 % de silicium, l'excès de silicium se sépare sous forme de petits cristaux noirs.

Je ne parlerai ici que de la fabrication des alliages à 25-50 % de silicium.

Ces alliages paraissent consister en un mélange de deux composés distincts de fer et de silicium : le composé A, qui contient 25 %, et le composé B qui contient 50 % de silicium. Ces composés sont représentés respectivement par les formules Fe^3Si^2 et $FeSi^2$. L'un et l'autre ont été obtenus suffisamment purs pour l'analyse.

Lorsque des ferrosiliciums à 25-28 % de silicium sont abandonnés au refroidissement lent depuis l'état liquide, le composé A se sépare en cristaux très bien développés, dont quelques-uns atteignent 13 millimètres de longueur. Leurs éléments cristallographiques n'ont jamais été déterminés. On les obtient le plus facilement en partant d'un alliage à 26-27 % de silicium. Il est probable qu'une petite quantité de composé renfermant moins de 25 % de silicium suffit à empêcher la cristallisation du composé Fe^3Si^2.

Les siliciures de fer sont toujours cristallins ; ils sont blancs ou gris. Le siliciure à 25-30 % se polit très bien et ressemble alors à l'argent, quoique sa teinte soit un peu plus sombre. Les ferrosiliciums à haute teneur sont les plus foncés. Le point de fusion s'élève avec la teneur en silicium. Le siliciure à 26 % peut être fondu au creuset dans un four à bronze, bien qu'il exige une température plus élevée que le bronze même. Le siliciure à 32 % ne peut plus être fondu par ce moyen ; mais il peut l'être encore au creuset dans un four soufflé. Quant aux siliciures à plus haute teneur, ils ne peuvent être fondus qu'au four électrique.

Les ferrosiliciums ne doivent pas être refondus au cubilot. Le silicium brûle, en effet, aussi facilement et même plus facilement que le coke, en sorte que le métal recueilli dans la poche de coulée renfermera moins de silicium que l'alliage primitif. C'est ainsi qu'un lot de ferrosilicium à 27 %, livré à une fonderie, a perdu 5 % de silicium par simple fusion au cubilot. Si l'on coule un métal ainsi partiellement oxydé, la paroi du moule se trouve recouverte d'un enduit de silice gélatineuse (?), faiblement transparente, mais nettement élastique.

Les ferrosiliciums pauvres se moulent très facilement et donnent des pièces à arêtes bien découpées. A mesure que la proportion de silicium augmente, les lingots tendent à se fissurer par refroidissement. Les siliciures à 34-40 % donnent généralement des lingots souffleux, qui se fendent au refroidissement. On atténue un peu ce défaut en prolongeant le refroidissement autant que possible.

Tous ces siliciures ne sont que très peu magnétiques, et ceux qui renferment au-delà de 30 % de silicium ne le sont plus du tout, ce qui indique nettement l'absence de fer libre. Leur densité diminue à mesure que la teneur en silicium augmente.

Les ferrosiliciums conduisent bien l'électricité et sont très durs. Ils sont d'autant plus cassants que leur teneur en silicium est élevée. Ils sont inaltérables à l'air et à l'eau. Les acides les attaquent difficilement, surtout s'ils ne sont pas pulvérisés. L'acide fluorhydrique fait exception, car il dissout très bien tous ces alliages. Les agents oxydants acides attaquent les ferrosiliciums d'autant moins facilement que leur teneur en silicium est plus élevée.

Les matières premières utilisées par la *Willson Aluminium Company* pour la production du ferrosilicium sont : un bon minerai de fer, du sable de rivière et un coke de qualité quelconque. Le sable de rivière contient un peu de manganèse et de titane. La qualité du minerai de fer peut être médiocre, tant que la principale impureté est la silice. Et, en fait, pour bien des raisons, ce genre de minerai est préférable à beaucoup d'autres. Après avoir essayé un grand nombre de fondants, on a fini par les rejeter tous, car ils diminuent toujours le rendement.

Les matières premières sont finement broyées, à l'exception de la silice qui doit être employée à l'état de sable grossier. En effet, grâce à sa faible densité, elle est facilement entraînée par le simple tirage du four. A la température du four électrique, l'oxyde de carbone ne joue aucun rôle réducteur, et ce sont en réalité les particules solides de coke qui déterminent la réduction. Pour cette raison le mélange doit être intime et les matières premières doivent être finement broyées.

A l'usine de Holcomb Rock, on utilise un four continu de mon invention. On le charge par le haut et le ferrosilicium est recueilli au trou de coulée. Ce type de four peut fonctionner sans arrêt pendant une semaine ou même davantage, et il suffit de quelques heures de travail pour le remettre en état.

Jusqu'ici, nous n'avons fabriqué le ferrosilicium que dans des fours de 150 chevaux électriques ; mais, en augmentant les dimensions, on peut utiliser 1000 chevaux par four, ce qui réduit considérablement le prix de revient de l'alliage. Nos fours ne donnent que peu de poussière, et seulement lorsqu'ils sont ouverts. Ceci est un point important, car la poussière de silice présente des inconvénients très sérieux. Pour ma part, j'ai vu la poussière de silice s'échapper d'un four ouvert, au point de recouvrir le sol de l'atelier d'une couche de 5 centimètres.

Pendant l'opération, l'alliage coule dans le creuset du four et peut être recueilli à intervalles réguliers au moyen d'un trou de coulée. Il se forme très peu de scorie si les matières premières sont mélangées en proportions convenables, et le métal que l'on coule est parfaitement homogène.

Il faut avoir soin d'employer toujours un excès de silice pour compenser la perte par volatilisation. Cet excès est d'ailleurs variable, et doit être beaucoup plus grand si l'on cherche à produire des alliages à haute teneur en silicium. La volatilisation de la silice correspondant à une perte d'énergie, la dépense de force motrice sera évidemment plus considérable, toutes proportions gardées, dans la fabrication des ferrosiliciums riches. En ce qui concerne notre propre fabrication, nous dépensons deux fois plus de force motrice pour les alliages à 35 $^0/_0$ que pour les alliages à 25-27 $^0/_0$. L'unité de silicium revient donc plus cher dans le premier cas.

En raison de leur plus grande pureté et de leur moindre volume, ces ferrosiliciums sont supérieurs à ceux que l'on prépare au haut-fourneau ; mais leur emploi n'est possible que si le genre d'application permet de payer plus cher l'unité de silicium.

Ces alliages résistent très bien aux agents d'oxydation acides et sont bons conducteurs de l'électricité. Ils constituent une matière première de prix assez bas pour la fabrication d'anodes, utilisables dans l'électrolyse des solutions aqueuses. Les bas numéros donnent de bons moulages et peuvent être utilisés pour la fonte d'objets d'art, de statuettes, etc. Le métal, après polissage, est d'un très bel éclat.

Les numéros élevés pourraient peut-être remplacer l'aluminium dans l'application du procédé Goldschmidt [1]. Ce procédé consiste à mélanger l'aluminium à une substance capable de fournir de l'oxygène, et à enflammer le mélange en un point. La réaction entre le métal et l'oxygène se propage dans toute la masse, et l'on réalise ainsi une température voisine de celle que donne l'arc électrique. Le silicium du ferrosilicium peut évidemment remplacer l'aluminium.

Note sur les alliages de plomb et d'étain.

Par **M. Erwin S. Sperry**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 113).

Bien que les alliages de plomb et d'étain aient déjà été, à diverses époques, l'objet de recherches nombreuses, on n'avait jamais songé jusqu'ici à les soumettre aux épreuves de traction, d'écrasement, de choc, etc., que l'on fait généralement subir aux autres métaux industriels. J'ai recherché avant tout à déterminer la composition de la soudure plomb-étain qui donne la plus grande résistance, et si l'on songe que ce genre d'alliage est d'un emploi universel dans l'industrie métallurgique, on comprendra tout l'intérêt que j'attachais à cette détermination.

Les matières premières employées à la préparation des lingots d'essai étaient de l'étain de Banca et du plomb pur (désargenté). Les deux constituants, exactement pesés, étaient fondus dans une cuiller en fer chauffée sur un feu de charbon, en ayant soin de ne pas élever la température au-dessus du point suffisant pour maintenir l'alliage fluide. Au moment de la coulée, l'alliage était agité au moyen d'une tige de bois, pour bien incorporer les composants. Le métal était alors coulé dans un moule cylindrique en fer ayant 1,5 pouce [2] de diamètre intérieur et 12 pouces de hauteur intérieure.

Les barreaux destinés aux essais de compression ont été coulés dans les mêmes moules, mais tournés et coupés différemment. Le mode d'essai d'écrasement présentait des difficultés, le métal ne se brisant

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1899, p. 199.
(2) 1 pouce = 2,5 c.

pas sous un effort de compression. Après bien des essais, on s'est arrêté au mode opératoire suivant, qui ne présente rien d'absolu, mais permet tout au moins d'utiles comparaisons entre les résultats fournis par les divers alliages.

On a employé, pour ces essais d'écrasement, des cylindres de 1,25 pouce de diamètre et de 3 pouces de longueur. Pour chaque accroissement de charge, on notait la réduction de longueur correspondant à 1 pouce du barreau primitif. Lorsque cette réduction de longueur atteignait 0,10 pouce, on considérait la charge correspondante comme charge limite, et l'on s'en servait comme terme de comparaison dans les essais ultérieurs. Ce mode d'essai, qui est applicable dans le cas de métaux mous, tels que les alliages-soudures, ne le serait plus dans le cas de métaux durs.

La méthode employée pour mesurer le retrait des alliages est la suivante :

Le métal fondu est versé, à température aussi basse que possible, dans un moule en fer ouvert, dont les dimensions intérieures sont 0,5 × 0,75 × 12 pouces. Le moule est fait de telle sorte que sa longueur soit exactement de 12 pouces à la température ordinaire (20° C.). La différence entre la longueur de la barre coulée et 12 pouces représente le retrait. Cette méthode ne donne pas de résultats sérieux si l'on néglige de maintenir le moule à une température bien uniforme ; mais, en prenant quelque soin, on obtient des résultats très suffisants pour les besoins de la pratique.

Les expériences ont été faites sur des alliages dont la teneur en étain variait de 5 en 5 %. On a remarqué que, pour obtenir des résultats concordants, il est essentiel de conduire les essais exactement avec la même vitesse.

Sans entrer dans le détail de chacune de ces expériences, nous nous bornerons à l'énoncé des résultats généraux qu'elles ont fournis :

Expérience n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Composition :											
Etain (p. 100)	100	95	90	85	80	75	72,5	71	70	60	50
Plomb		5	10	15	20	25	27,5	29	30	40	50
Diamètre (pouces)	1,382	1,436	1,385	1,415	1,465	1,346	1,295	1,385	1,441	1,445	1,429
Charge de rupture livres (1)	5,360	10,776	11,280	10,050	13,700	11,530	12,160	12,590	13,400	12,430	11,600
Charge de rupture (livres par pouce carré (2)	3,573	6,652	7,490	6,393	8,130	8,108	9,233	8,999	8,220	7,540	7,236
Allongement (p. 100) sur 1 pouce	158	60	38	22	52	66	52	56	50	76	80
» » sur 3 pouces	74	40	27	12	31	40	32	39	32	53	46
Réduction de la section (p. 100)	84	39	34	19	43	50	46	62	42	57	64
Diamètre réduit (pouces)	1,220	1,264	1,279	1,345	1,255	1,265	1,249	1,238	2,270	1,260	1,220
Charge nécessaire pour produire une réduction de 0,10 pouce sur 1 pouce (en livres)	5,500	12,500	12,500	13,750	12,000	13,750	13,200	13,600	12,500	10,660	9,660
Charge (par pouce carré) nécessaire pour produire une réduction de 0,10 pouce sur 1 pouce (en livres)	4,709	8,173	9,735	9,683	9,700	10,947	10,775	11,305	9,873	8,500	8,275
Retrait au refroidissement (pouces par pied) (3)	0,08	0,08	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08

Expérience n°	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Composition :										
Etain (p. 100)	45	40	30	25	20	15	15	10	5	
Plomb (p. 100)	55	60	70	75	80	85	85	90	95	100
Diamètre (pouces)	1,370	1,411	1,448	1,364	1,450	1,441	1,412	1,442	1,427	1,400
Charge de rupture (livres) (1)	10,180	10,600	9,670	7,600	7,350	7,390	7,300	7,270	7,660	3,230
Charge de rupture (livres par pouces carré) (2)	6,906	6,781	5,875	5,200	4,451	4,533	4,469	4,450	4,790	2,098
Allongement (p. 100) sur 1 pouce	142	144	29	29	32	39	48	64	110	170
» » sur 3 pouces	73	80	14	16	13	20	23	38	55	90
Réduction de la section (p. 100)	79	75	29	27	34	38	49	59	84	90
Diamètre réduit (pouces)	1,236	1,274	1,257	1,234	1,270	1,266	1,275	1,259	1,231	1,217
Charge nécessaire pour produire une réduction de 0,10 pouce sur 1 pouce (en livres)	10,500	9,500	9,500	10,000	8,000	7,330	7,500	7,000	6,500	2,800
Charge (par pouce carré) nécessaire pour produire une réduction de 0,10 pouce sur 1 pouce (en livres)	8,758	7,456	7,660	8,368	6,318	5,830	5,620	5,620	5,460	2,409
Retrait au refroidissement (pouces par pied) (3)	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,08	0,11	0,12

1. — Le plomb et l'étain se combinent en toutes proportions.

(1) 1 livre = 453 grammes.
(2) Les résultats, multipliés par 0,0724, donnent la charge de rupture en kilogrammes par centimètre carré.
(3) 1 pied = 0,305 m.

2. — La couleur de l'alliage varie de celle du plomb pur à celle de l'étain pur.
3. — Tous les alliages peuvent être laminés de la même manière que l'étain pur.
4. — Les alliages plastiques ne sont pas aussi fluides que les alliages non-plastiques, à moins qu'ils ne soient surchauffés.
5. — La teinte jaune peut être obtenue jusqu'à l'alliage à 44 °/₀ d'étain et 56 °/₀ de plomb. Au-delà de ce point, les caractéristiques du plomb prédominent. Pour obtenir les meilleurs résultats, le métal doit être coulé à une température déterminée. On a remarqué que le métal qui avait été coulé chaud, et qui, par conséquent, était dépourvu de la pellicule jaune, se colorait de la même teinte par une simple exposition à l'air pendant quelque temps.
6. — Le « cri de l'étain » ne s'obtient qu'avec les alliages renfermznt au minimum 50 °/₀ d'étain.
7. — L'alliage le plus résistant à la traction contient 72,5 °/₀ d'étain et 27,5 °/₀ de plomb.
8. — L'alliage le plus résistant à la compression contient 71 °/₀ d'étain et 29 °/₀ de plomb.
9. — L'alliage le plus ductile contient 40 °/₀ d'étain et 60 °/₀ de plomb.
10. — L'alliage qui donne la plus grande réduction de section à la rupture contient 5 °/₀ d'étain et 95 °/₀ de plomb.
11. — Le meilleur alliage pour les usages ordinaires est l'alliage à 50 °/₀ de plomb et 50 °/₀ d'étain ; sa surface est parfaitement lisse et exempte de taches mates, comme on en rencontre sur presque tous les autres alliages.
12. — Les alliages compris entre les deux types suivants :

Etain.	15 °/₀	et	Etain.	30 °/₀
Plomb	85 —		Plomb	70 —

ne sont pas homogènes ; l'extérieur de la cassure observée sur les barreaux d'essai est de nature fibreuse, tandis que le cœur est de texture granulée.
13. — Les alliages sont de nature plastique entre les deux types suivants :

Etain.	34 °/₀	et	Etain.	15 °/₀
Plomb	66 —		Plomb	95 —

Les autres alliages ne passent pas par l'état plastique ; ils passent sans transition de l'état solide à l'état liquide, et inversement. Si l'on essaye d'employer ces derniers alliages à la place des compositions plastiques, on observe que toute la masse de métal est remplie de fragments qui restent durs, et qui empêchent, par conséquent, la réussite de l'opération.

Les alliages compris entre les limites mentionnées plus haut sont appelés dans le commerce alliages 3 et 1, et 2 et 1.

14. — Les alliages montrant la texture la plus cristalline sont ceux qui contiennent de 10 à 20 °/₀ de plomb.
15. — Le retrait se rapproche beaucoup de celui de l'étain ; il est beaucoup moindre que celui du plomb. Le retrait moyen des soudures plomb-étain peut être estimé à 0,06 pouce par pied (0,5 °/₀).

Méthode simple pour rechercher l'or dans un minerai.

Par **M. J. Ohly.**

(*The Engineering and Mining Journal*, 1899, p. 499.)

Certains industriels ont mis en vente des appareils portatifs permettant au prospecteur de déterminer lui-même si le minerai qu'il rencontre renferme de l'or. L'opération consiste à dissoudre l'or dans des acides appropriés et à traiter la solution obtenue par le chlorure stanneux. On admet alors que la formation de pourpre de Cassius donne toujours une indication suffisante sur la présence de l'or dans le minerai.

Cependant, ceux qui ont essayé cette méthode ont remarqué que la formation de pourpre de Cassius ne peut être affirmée d'une manière certaine dans les dissolutions ne renfermant qu'une très petite quantité de métal précieux, et ils ont déclaré que, dans ce cas, la méthode n'est d'aucune utilité.

Dans l'état actuel de l'industrie de l'or, à une époque où l'on trouve moyen de traiter avec profit des minerais renfermant 15 francs d'or à la tonne, il est indispensable d'avoir sous la main un procédé simple et exact à la fois, permettant de rechercher le métal précieux dans les minerais qui ne le renferment qu'en très faible proportion. L'appareil nécessaire à cette recherche devra être peu coûteux et peu encombrant ; il ne devra pas exiger l'emploi d'appareils de chauffage.

Les deux méthodes que je vais décrire et qui permettent de déceler la présence d'or dans un minerai qui en contient 0,025 once (0,7 gr.) à la tonne offrent tous les avantages ci-dessus indiqués et ne laissent rien à désirer au point de vue de la simplicité d'exécution.

Première méthode. — On place dans une bouteille environ 100 grammes de minerai finement pulvérisé, on ajoute un poids à peu près égal de teinture d'iode et l'on agite le tout avec soin. On prolonge le contact pendant une heure, en agitant fréquemment, et finalement on laisse déposer. On introduit alors dans la solution claire une bande de papier à filtre, on la sèche, on l'imbibe de nouveau, et ainsi de suite à six reprises, de manière à saturer complètement le papier. La bande est alors brûlée. Si le minerai renferme de l'or, la cendre obtenue présentera une coloration rouge pourpre, qui disparaîtra

immédiatement au contact d'une goutte d'eau de brome. Toute l'opération peut être faite sur une soucoupe de porcelaine.

Deuxième méthode. — L'essai que je viens de décrire peut être modifié de la manière suivante.

On traite 100 grammes de minerai par un poids à peu près égal d'eau de brome, exactement comme je l'ai indiqué plus haut. Après une heure de contact et d'agitation, on filtre la solution et on y verse du chlorure stanneux. La formation de pourpre de Cassius indiquera la présence d'or.

Les méthodes que je viens d'indiquer s'adaptent tout particulièrement à la séparation de l'or d'avec les sulfures métalliques qui l'accompagnent dans le minerai. Mais, dans ce cas, il faut griller le minerai avant de procéder à l'analyse, opération qui ne présente pas de difficultés (?). S'il s'agit de minerais pyriteux, il faudra vers la fin pousser la température au rouge vif, pour assurer une décomposition complète et rendre l'échantillon perméable à la solution d'iode ou de brome.

Si le minerai renferme un excès de carbonate de chaux, on le grille comme d'habitude, mais on le calcine ensuite doucement avec du carbonate d'ammoniaque, de manière à éviter le passage de grandes quantités de chaux dans la préparation iodée ou bromée.

Les appareils nécessaires à ce genre d'essai sont : quelques bouteilles vides, un flacon de teinture d'iode, un flacon d'eau de brome, un flacon de chlorure stanneux, deux entonnoirs en verre, du papier à filtre et du carbonate d'ammoniaque. Je crois qu'il serait difficile de simplifier davantage le bagage chimique d'un prospecteur.

Fabrication du coke au pied du haut-fourneau. (*Engineering and Mining Journal*, 1898, p. 704, d'après *Colliery Guardian*).

Un essai d'une importance considérable a été tenté aux fonderies de B. Samuelson et Cie. à Middlesborough. Il s'agit de l'installation de fours à coke à proximité des hauts-fourneaux. L'expérience a donné des résultats assez satisfaisants pour qu'on ait résolu aussitôt de doubler l'installation. D'ici peu, les 6.000 tonnes de coke nécessaires à la marche hebdomadaire de la fonderie, seront fabriquées à 300 mètres des hauts-fourneaux qui les consomment.

Quelques maîtres de forges ont déjà adopté ce système en Allemagne, et si les fonderies de B. Samuelson sont les premières qui en aient fait l'essai en Angleterre, elles sont sur le point d'être imitées par plusieurs usines du Cleveland.

Les avantages de ce système sont nombreux. La qualité du coke est meilleure, et sa consommation par tonne de fonte produite est fortement diminuée par le fait qu'il n'apporte pas d'humidité dans le haut-fourneau. Le combustible est porté directement du four à coke au gueulard du haut-fourneau ; on réalise ainsi une économie considérable de transport, et, de plus, on ne charge qu'un coke résistant, compact, en gros morceaux, conditions très avantageuses pour la bonne marche du four, puisqu'elles suppriment tout écrasement des charges.

On objectera, sans doute, que le transport du charbon de la mine à la fonderie est plus coûteux que celui du coke que l'on aurait fabriqué à la mine même. On pourra même ajouter que la fabrication du coke est plus coûteuse dans un centre métallurgique où la main-d'œuvre est à moins bas prix qu'aux charbonnages. Ces raisons ne sont pas sans valeur ; mais, dans des districts comme ceux du Cleveland, l'écoulement des sous-produits du four à coke est beaucoup plus aisé qu'aux mines. Il est vrai que, dans cette région, on s'obstine à méconnaître les avantages du four à récupération, et que l'on continue à donner la préférence au coke fabriqué par l'ancien système, sous le prétexte qu'il est de meilleure qualité. Il n'en est pas moins vrai que la tentative de B. Samuelson est intéressante à plus d'un point de vue, et qu'elle méritait d'être signalée.

Composition des battitures de fer, par Ledebur (*Stahl und Eisen*, XVIII, [18], 610.)

Les proportions de phosphore, de manganèse de cuivre et de silicium sont les mêmes dans les battitures et dans le métal d'où elles proviennent. Par contre, les battitures sont pratiquement exemptes de soufre. Le rapport de l'oxyde ferrique à l'oxyde ferreux dans les battitures augmente avec la température de la pièce travaillée. Il est plus grand dans les fers fondus que dans les aciers doux basiques ; mais, dans les aciers fortement carburés, ce rapport est inversé. C'est l'acier au creuset qui fournit les battitures les plus riches en oxyde ferrique. Ce rapport varie d'ailleurs avec la durée du chauffage qui précède le travail mécanique.

Chaleur de dissolution de la fonte, par E. D. Campbell et W. E. Hartman (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, XX, [9], 690.)

On sait qu'au haut-fourneau la fonte change de couleur à mesure que la température s'élève. Ce changement se poursuit jusqu'à ce que le métal ait pris un éclat argenté, auquel correspond un changement brusque dans ses propriétés physiques Il semble probable que ce changement brusque est dû à une modification de l'état sous lequel se trouve le silicium. Pour s'en assurer, les auteurs ont entrepris une série de mesures thermo-chimiques qui les ont amenés aux conclusions suivantes :

1. — Lorsque le carbone est presque uniquement à l'état de graphite, la chaleur dégagée par l'oxydation du silicium est proportionnelle à la quantité de cet élément contenue dans la fonte.

2. — Lorsque le carbone est presque uniquement à l'état combiné, le dégagement de chaleur est considérablement diminué, par suite de la grande quantité de chaleur absorbée par la décomposition des différents composés du fer, du carbone et du silicium.

3. — La chaleur de formation de la combinaison fer-silicium est d'environ 27700 calories.

4. — Lorsque la proportion de silicium correspond au composé $SiFe^2$, ce composé est insoluble dans le chlorure double de cuivre et d'ammonium.

Essai préliminaire des minerais d'or destinés à la cyanuration, par J. E. Clennell (*Journ. of the Chem. and Metall. Soc. of South.-Africa*, I, 182.)

Il s'agit de déterminer si une mine peut être exploitée avec profit. Dans ce but, l'auteur propose une méthode d'essai préliminaire du minerai, dont voici les lignes principales.

On prend deux portions du minerai. On agite la première avec de l'eau, et l'on essaye ensuite cette eau pour savoir si elle renferme des sels solubles de fer, de cuivre, etc., on y détermine l'acidité, les sulfates et les chlorures, et l'on voit ainsi s'il sera avantageux de soumettre d'abord le minerai à un lavage à l'eau pure. L'autre portion est épuisée par une solution de cyanure de potassium à 0,1-0,2 %. Dans le liquide filtré, on recherche les sulfures solubles, les ferrocyanures, les sulfocyanures, le cuivre, le zinc et l'on mesure le pouvoir réducteur. Pour rechercher les sulfures solubles, il est bon d'employer une solution de tartrate de plomb dans un excès de soude, surtout en présence des cyanures, car les sels de plomb ordinaires donnent un précipité blanc de cyanure de plomb qui peut masquer la coloration noire ou brune. Quant au pouvoir réducteur, il est déterminé grossièrement au moyen de quelques gouttes d'une solution diluée de permanganate de potasse qui oxyderont les ferrocyanures, les sulfocyanures, les sulfures, les matières organiques, etc. Si la réaction est accentuée, il est probable qu'il faudra procéder à une oxydation avant ou pendant l'extraction au cyanure.

Après ces essais préliminaires, on prélève 2 livres (906 grammes) de minerai, et l'on détermine les points suivants :

1° Le degré de finesse le plus économique auquel doit être réduit le minerai avant d'être traité par le cyanure.

2° La meilleure concentration de la solution cyanurée.

3° La meilleure proportion de cette solution pour un poids donné de minerai.

4° La durée du contact pour obtenir des résultats satisfaisants.

5° L'utilité d'employer des alcalis (chaux, soude, etc.).

6° La nécessité d'oxyder.

7° La nécessité d'un traitement préliminaire quelconque.

Pour conduire ces essais, on commence par broyer des portions, de minerai passant respectivement aux tamis de 10, 20, 30, 40 et 60 mailles, et l'on soumet chacune de ces portions à l'action d'une solution cyanurée, légèrement plus forte que celle qu'on doit probablement employer dans le travail courant, mais en opérant exactement dans les mêmes conditions de circulation, de temps, etc.

Le lot de minerai broyé au degré de finesse qui donne les meilleurs résultats est alors épuisé avec des solutions de cyanure à 0,01, 0,05, 0,10, 0,20 et 0,25 %. La meilleure concentration ayant été ainsi déterminée, le minerai, broyé au degré voulu de finesse, est alors traité par cette solution, dans les proportions respectives de 1 tonne de minerai pour 1, 1,25, 1,50, 2, 3 et 4 tonnes de solution. Ayant ainsi déterminé la quantité de solution nécessaire, on recommence l'opération en faisant agir le cyanure pendant 1, 2, 3, 4, 7 et 14 jours.

Les deux dernières expériences, qui déterminent la quantité de solution et la durée du contact, sont d'une importance capitale en vue du travail industriel. Guidé par ces résultats préliminaires, il est d'ailleurs bon de procéder à quelques essais définitifs sur un lot de 1 tonne environ.

Procédé Swinburne pour le traitement des minerais sulfurés complexes.

Ce procédé a été étudié en vue du traitement des fameux minerais de Broken-Hill (minerais sulfurés de plomb, zinc et argent) que l'on s'est borné jusqu'ici à extraire en quantités considérables, mais dont personne n'a jamais pu tirer parti. Nous croyons même que M. Moissan y a renoncé.

M. Ashcroft avait proposé, il y a deux ans, un procédé [1] qui lui fut acheté pour une somme fabuleuse par la *Sulphide Corporation Company*, et dont l'insuccès fut notoire. Les modifications qu'il y apporta par la suite ne le rendirent pas meilleur, et, au point de vue financier, l'entreprise fut un désastre.

Les questions financières, que nous nous abstenons généralement d'aborder dans cette revue purement scientifique, méritent cependant qu'on s'y arrête lorsqu'on aborde le chapitre des « mines d'or » et des « mines d'argent ». Elles éclairent d'un jour tout particulier la genèse des innombrables « procédés d'extraction », dont la durée n'est guère plus longue que la patience des actionnaires qui les payent, mais qui ont l'inestimable avantage, par contre, de faire vivre un certain nombre de chimistes et d'ingénieurs fantaisistes.

Parmi les plus étranges de ces procédés, nous avons déjà cité ceux de Cassel-Hinman, de Rigaud, Black-Elard, etc. Celui de Swinburne-Ashcroft, que nous allons décrire, rentre dans la même catégorie.

La *Phœnix Process Company* est au capital de £ 50000. Elle a pour objet :

1° D'acheter les brevets Swinburne relatifs au traitement des minerais sulfureux (brevets anglais n°s 10829 et 10829 A de 1897).

2° De payer le concours de M. E A. Ashcroft, ci-devant conseil de la *Sulphide Corporation Company*.

3° De construire une usine d'expérience pour l'essai du procédé Swinburne sur une échelle industrielle.

4° Enfin, de vendre ou de disposer d'une manière quelconque du procédé Swinburne, s'il est prouvé que ce procédé peut fonctionner industriellement avec succès.

Sur le capital de £ 50000, £ 26500 doivent être payées à MM. Swinburne et Ashcroft comme vendeurs du nouveau procédé, dont £ 25000 en actions et le reste en espèces ; le reste (£ 23500) constituera le capital de roulement de la nouvelle société.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1898, p. 421.

Voici maintenant le procédé Swinburne, *tel que le décrit l'auteur* dans le prospectus de la *Phœnix Process Company* :

« Le minerai sulfureux broyé (?), mais non grillé, est chargé dans une cuve chauffée extérieurement, contenant du plomb fondu et du chlorure de zinc fondu. L'argent du minerai s'allie au plomb ; les sulfures de zinc et de plomb se mélangent au chlorure de zinc et forment un mélange fondu de chlorures et de sulfures. Après avoir séparé l'alliage plomb-argent, la masse fondue est électrolysée. On obtient successivement le plomb, puis le zinc, à la cathode, tandis que le soufre se dégage sous forme de vapeurs à l'anode. Il ne se dégage pas de chlore, et le chlorure de zinc est finalement récupéré de la gangue par distillation.

« Les métaux se séparant à des températures supérieures à leur point de fusion, on ne risque pas d'obtenir des dépôts spongieux. »

Les frais de traitement sont évalués à 38 fr. par tonne de minerai en Australie, ou à 25 fr. seulement si l'on ne cherche à extraire que l'argent et le plomb.

Notons, en terminant, que M. Swinburne, dans son estimation des profits à réaliser, prend pour base de calcul un rendement de 100 $^0/_0$ en argent, plomb et zinc. Gageons qu'il se contenterait à moins.

Broyage sec et cyanuration des minerais d'or du Rand, par F. White (*Proc. Inst. Mining and Metall.*, 1899.)

Dans ce mémoire l'auteur décrit les résultats obtenus par le broyage sec et la cyanuration de 22.000 tonnes de minerai congloméré du Rand, à la mine Luipaards Vlei. Les principales objections que l'on a présentées contre le broyage sec sont les suivantes :

1° Usure des surfaces broyantes ;
2° Usure de toutes les machines en général et dangers pour la santé des ouvriers ;
3° Difficulté de broyer et de tamiser le minerai lorsque celui-ci a été extrait humide de la mine ;
4° Difficulté de broyer le minerai suffisamment fin pour mettre l'or en liberté ;
5° Impossibilité de cyanurer l'or en gros grains.

Presque toutes ces difficultés peuvent être surmontées.

Le minerai essayé renfermant 75 $^0/_0$ de cailloux quartzeux absolument exempts d'or, il n'a donc pas été nécessaire de le broyer aussi fin que dans le cas où l'or et la matrice sont étroitement unis. Les broyeurs consistaient en un pulvériseur Niagara et deux broyeurs à cylindres de Gates. Le premier appareil a été mis hors de service bien avant le second. Toutes les autres machines ou pièces de transmission n'ont montré aucun signe particulier d'usure, et la poussière était en si petite quantité qu'il n'a pas été besoin de faire fonctionner les ventilateurs.

Le minerai a été traité deux fois ; mais l'auteur ne considère pas le double traitement comme un avantage dans le cas de minerai broyé sec, parce que celui-ci est forcément très « aéré ».

Le minerai, chargé dans les cuves, a été traité par du cyanure fort (à 0,25 $^0/_0$), puis deux fois par des solutions plus faibles, la dernière titrant 0,15 $^0/_0$. Le minerai ne restait pas en contact avec le liquide, celui-ci étant soutiré dès que la cuve était pleine pour permettre l'accès de l'air jusqu'au minerai humide. Pendant ce premier traitement, qui a duré 70 heures, on a extrait 67 $^0/_0$ de l'or total contenu dans le minerai.

On a chargé alors le minerai dans d'autres cuves, et le second traitement a été fait avec une solution à 0,20 $^0/_0$ de cyanure. On a soutiré immédiatement le liquide et on a laissé le minerai humide séjourner dans les cuves pendant 96 heures. On l'a alors lavé avec des solutions à 0,15-0,10 $^0/_0$ de cyanure, d'une façon continue, et l'on a terminé par de l'eau pure. La durée totale de ce traitement a été de 275 heures. La précipitation par le zinc a bien réussi après addition de chaux. Le lingot obtenu a donné à l'analyse 946/1000 d'or et 40/1000 d'argent.

Des tableaux indiquent les détails des frais de traitement, dont le total s'élève à 3*s*. 6*d*. par tonne.

Les dosages d'oxygène faits par A. F. Crosse dans les différents liquides jouant un rôle quelconque dans ce traitement ont donné les résultats suivants :

(*a*). — Eau de la mine : 1,33 mgr. d'oxygène par litre. C'est donc de l'eau 1/5 saturée d'oxygène.
(*b*). — Solution saturée forte : 3,45 mgr. d'oxygène par litre.
(*c*). — La même solution au début de la filtration : Pas d'oxygène.
(*d*). — La même solution à la fin de la filtration : 2,8 mgr. par litre.
(*e*). — Solution cyanurée faible, aérée mécaniquement : 6,4 mgr. par litre, c'est-à-dire saturée.
(*f*). — La même solution à sa sortie de la cuve : 6,0 mgr. par litre.

Coagulation et précipitation des slimes aurifères, par A. Prister (*Journ. Chem. and Metall. Soc. of South-Africa*, I, p. 82.)

L'action coagulante de certains sels et acides en solution sur les slimes aurifères en suspension peut s'expliquer comme un problème de simple dissolution. La pulpe de slime peut être considérée comme une dissolution à la fois chimique et physique, très comparable au résultat de l'action de l'eau sur la chaux. Dans ce dernier cas, en effet, il y a deux combinaisons de l'eau avec la chaux : l'une solide, l'autre liquide. Un équilibre s'établit entre ces deux combinaisons, et ne change pas tant que les conditions restent elles mêmes inchangées ; il est, au contraire, modifié par les changements de température. L'auteur maintient que l'eau contenant des slimes en suspension est parfaitement homogène, et peut être considérée comme une dissolution. On peut déterminer la coagalution, et par conséquent détruire cet équilibre de trois manières : 1° En élevant la température du liquide ; 2° en ajoutant des acides, des alcalis ou des sels métalliques ; 3° en modifiant les proportions relatives d'eau et de matières solides. La rupture d'équilibre peut ou non être accompagnée de réactions chimiques.

Réponse à la note précédente, par W. A. Caldecott et J. T. Carrick (*Journ. Chem. and Metall. Soc. of South-Africa*, VI, 96.)

Ces auteurs répondent séparément à l'explication de M. Prister, relative à l'action coagulante de la chaux sur les slimes.

D'après M. Caldecott, l'eau de chaux parfaitement limpide précipite instantanément les slimes à l'état floconneux ; dans le cas de minerais ayant été exposés à l'air, et contenant de l'hydrate ferrique en même temps que de la chaux, la précipitation est moins rapide que dans le cas de slimes provenant de minerais neufs.

M. Carrick ne peut admettre que les slimes ordinaires se déposent d'après la loi de Rittinger, sauf toutefois en présence de chaux. Il ajoute que l'agglomération doit précéder la précipitation. En conséquence, il conseille l'addition de chaux dès le broyage du minerai, de manière que les particules aient plus de temps pour s'agglomérer.

Nouvelle réplique de M. Prister (*Journ. Chem. and Metall. Soc. of South-Africa*, I, p. 131.

Cette fois, M. Prister en appelle au jugement de M. H. Thoulet, qui a étudié la vitesse de chute du kaolin pur dans l'eau et les acides. Cette vitesse est uniforme pendant 80 heures consécutives, ce qui confirme la formule de Rittinger. A une élévation de température correspond un accroissement de vitesse. L'addition d'acide chlorhydrique augmente également cette vitesse. L'air dissous est sans effet.

Lorsque des corps solides sont immergés dans une solution saline, il se dépose un peu de sel à la surface de ces corps, qui présentent dès lors une tendance plus marquée à se précipiter. Tel est le cas de l'argile en suspension dans l'eau de rivière, lorsqu'elle vient en contact avec l'eau de mer. Pour une raison analogue, l'addition de chaux dissoute facilite le dépôt des slimes.

Précipitation de l'or (en solution de cyanure) par les sels de cuivre, par P. de Wilde (*Journ. Chem. and Metall. Soc. of South-Africa*, I, p. 65.)

On a proposé de précipiter l'or des solutions cyanurées au moyen de l'acide sulfureux et du sulfate de cuivre. Ce procédé exige l'emploi de grandes quantités d'eau. L'auteur a essayé de remédier à cet inconvénient en détruisant les propriétés réductrices du liquide, après que l'or a été précipité, et en l'utilisant de nouveau avec du cyanure neuf. Dans ce but, on peut employer le peroxyde de sodium, le bioxyde de baryum, le chlorure de chaux ou un chlorate alcalin. Tous ces corps détruisent les bisulfites contenus dans la liqueur.

Il est possible (sinon pratique) de récupérer une partie du cyanogène que renferme le précipité de cyanure double d'or et de cuivre. A cet effet, on fait passer sur le précipité de l'hydrogène sulfuré gazeux ; il se forme de l'acide cyanhydrique, du sulfure cuivreux et du cyanure d'or. L'acide cyanhydrique est absorbé par un alcali (et l'excès d'acide sulfhydrique ?). Quant au résidu, on le grille pour avoir un mélange d'or, de sulfate et d'oxyde de cuivre. On élimine le cuivre par lavage à l'acide sulfurique et l'on fond l'or spongieux.

Essai des minerais d'or tellureux, par Charles H. Fulton (*The School of Mines Quaterly*, vol. XIX, n° 4.)

Après avoir décrit un certain nombre d'expériences, l'auteur formule quelques recommandations, basées sur les résultats qu'il a obtenus.

Il est prouvé que l'essai au creuset est celui qui convient le mieux aux minerais tellureux. Il faut employer nécessairement un grand excès de litharge pour obtenir de bons résultats. La quantité de litharge dépendra de la richesse du minerai, et l'on maintiendra le rapport convenable de la litharge à l'or en opérant sur une plus petite quantité de minerai. On peut établir un rapport fixe de la litharge à l'or pour les minerais tellureux.

La perte d'or dans la scorie est beaucoup plus forte que pour les minerais ordinaires et justifie la pratique des essais corrigés lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats exacts. La perte d'or à la coupellation ne présente rien de particulier, et peut d'ailleurs être également corrigée.

Dans le cas des minerais tellureux, la scorification ne saurait être recommandée, qu'il s'agisse de la scorification du minerai aussi bien que de la rescorification des boutons cassants ou trop volumineux. La coupellation directe d'un bouton cassant entraîne une perte beaucoup moindre que s'il était rescorifié au préalable.

La quantité d'or perdu dans la scorie, lorsqu'on scorifie directement le minerai, est considérable, et peut atteindre 5,6 $^0/_0$. Le résultat le plus élevé non corrigé fournit également le résultat le plus élevé après correction, ce qui montre bien que la perte est due à une volatilisation.

La perte est d'autant plus grande que le minerai est plus tellureux, mais elle décroît à mesure que la richesse en or augmente.

En général, l'essai au creuset des minerais tellureux donne de bons résultats. Il faut chauffer à température modérée et prolonger l'opération pendant 40 à 50 minutes. L'essai doit être conduit de façon à fournir un bouton de 20 à 28 grammes que l'on peut coupeller directement. La coupellation doit être faite à basse température. On réglera celle-ci de manière à observer la formation de cristaux de litharge sur la coupelle.

S'il s'agit d'essais tout à fait exacts, la scorie du creuset sera refondue, et le nouveau bouton coupellé.

Précipitation électrolytique de l'or, par E. Wohlwill (*Zeitschr. für Elektrochemie*, IV, [16], [17] et [18], 379-385 ; 402-409 ; 421-423).

Ce long mémoire détaille les expériences entreprises à la Nord-Deutsche Affinerie de Hambourg.

Il y a cinquante ans, Pettenkofer avait montré que l'or, purifié par le procédé ordinaire de sépara-

tion à l'acide sulfurique, contient toujours de petites quantités de platine et d'argent. Il montra que l'utilité du nitre comme agent de purification était due à son action oxydante sur le platine, et il réussit à prouver la présence de platine dans la scorie nitreuse résultant de la fusion. Le résultat pratique de ces recherches fut l'adoption du procédé de séparation à l'eau régale pour l'or et le platine.

Les chimistes de la Nord Deutsche Affinerie de Hambourg ont entrepris, il y a vingt ans, l'étude de la séparation électrolytique de l'or, du platine et de l'argent. A l'exposition de Paris, en 1881, ils avaient envoyé un lingot d'or électrolytique titrant 1000/1000. Depuis cette époque, la méthode de séparation électrolytique a été perfectionnée, et elle est actuellement brevetée, sous le nom de M. Neumann, en Angleterre, en Allemagne, au Transvaal et en Australie.

La solution de chlorure d'or est la seule forme d'électrolyte possible ; le cyanure n'est pas utilisable, puisque le cuivre et l'argent, c'est-à-dire les deux impuretés habituelles de l'or, donnent des cyanures solubles. D'ailleurs, l'or électrolytique obtenu par le procédé de Siemens et Halske contient toujours la totalité de l'argent et du cuivre que renferme l'électrolyte. D'après l'auteur, cependant, on ne peut se servir ni du chlorure neutre ni du chlorure acide [1], parce que le chlore dégagé à l'anode n'attaque pas l'or brut, mais se dégage à l'état gazeux ou réagit sur l'eau avec mise en liberté d'oxygène. Si, au contraire, on électrolyse de l'acide chlorhydrique en employant comme anode une lame d'or, ce métal entre en solution dès que le circuit est fermé.

L'auteur explique le rôle variable de l'or par l'hypothèse suivante. La dissolution ne se produirait que lorsque les sels — HCl, NaCl, KCl, etc. — se trouvent dans l'électrolyse en quantité suffisante pour permettre la formation de sels complexes du type chlorhydrate de chlorure d'or (acide chloraurique $AuCl^3,HCl$), c'est-à-dire lorsque les conditions de l'expérience sont favorables à la production de l'ion $AuCl^4$. Hittorf a montré depuis longtemps que lorsqu'on soumet à l'électrolyse les solutions de sels complexes de ce type, il se sépare à l'électrode positive un anion complexe. Dans le cas de l'anion $AuCl^4$, le dépôt d'or à la cathode est dû à une réaction secondaire entre cet ion $AuCl^4$ et l'hydrogène ou le potassium libéré à la cathode. La présence de l'ion $AuCl^4$ dans un tel électrolyte peut être mise en évidence par l'addition de nitrate d'argent. Il se forme d'abord un précipité complexe contenant de l'or, et le chlorure d'argent qui se sépare ultérieurement par repos ou par exposition n'est dû qu'à une réaction secondaire.

Dans la conduite du procédé électrolytique de Hambourg, on réalise les conditions les plus favorables à la dissolution des anodes d'or en ajoutant d'une façon continue de l'acide chlorhydrique dans les compartiments anodiques du système. Ces additions doivent être d'autant plus fréquentes que la densité de courant est plus élevée. Une élévation de température de l'électrolyte a le même effet, et s'il y a commencement de dégagement de chlore à l'anode, on peut l'arrêter en chauffant le liquide.

En présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, l'auteur a trouvé qu'on peut employer sans inconvénient une densité de courant de 300 ampères par mètre carré. Dans ces conditions, une lame d'or de 4 millimètres d'épaisseur et pesant 4 kilogrammes peut être complètement dissoute en 5 heures par un courant de 308 ampères.

Dans le travail réel, pratiqué actuellement, on emploie une densité de courant trois fois moins forte, et une différence de potentiel de 1 volt seulement. La dissolution de la lame d'or de 4 kilogrammes exige alors 15 heures.

L'or se dépose à la cathode en particules cristallines qui ne tombent pas d'elles-mêmes, mais que l'on peut aisément détacher de la surface de l'électrode, au moyen d'un dispositif mécanique très simple. L'électrolyte doit contenir 30 grammes d'or par litre. Les électrodes peuvent être très rapprochées les unes des autres ; le volume du liquide est donc assez faible. Les cuves de la *Frankfurter Gold und Silber Scheide Anstalt* à Hambourg suffisent à produire 75 kilogrammes d'or fin par 24 heures, et l'espace qu'elles couvrent n'est que de 6 mètres carrés.

Tous les constituants de l'anode, à l'exception de l'argent, passent en solution ; mais, en raison de la force électro motrice très faible que nécessite la séparation de l'or, ce métal se dépose seul à la cathode.

Le même électrolyte sert pendant plusieurs mois avant qu'on en précipite le platine et le palladium au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque. L'argent se retrouve dans les boues du compartiment anodique, au fond de la cuve. Le titre moyen de l'or ainsi produit atteint 999 8.

L'auteur étudie ensuite les avantages que présente la séparation électrolytique sur la méthode de précipitation du chlorure d'or (solution dans l'eau régale) par le chlorure ferreux. D'ailleurs, en modifiant convenablement les conditions de travail, cette méthode de séparation des métaux nobles peut être utilisée au traitement des alliages monétaires.

Le poids d'or déposé à la cathode par ampère-heure varie considérablement dans toutes les expériences de l'auteur ; mais il est toujours en excès sur la quantité théorique calculée d'après l'équivalent électrochimique de l'or trivalent [2]. L'auteur a été conduit à supposer la présence d'ions d'or monovalents dans l'électrolyte en remarquant que l'or retrouvé dans les boues de chlorure d'argent au-dessous des anodes n'avait pas le même aspect que les particules de métal séparées mécaniquement à la cathode. Cet or paraît être le résultat de réactions chimiques secondaires. Il suppose donc qu'il se forme en même temps à l'anode du chlorure aureux et du chlorure aurique, et que le premier se décompose ultérieurement pour donner du chlorure aurique, d'après l'équation :

$$3\ AuCl = AuCl^3 + Au^2$$

(1) Par chlorure neutre il faut entendre le chlorure aurique $AuCl^3$, et par chlorure acide le chlorhydrate de chlorure aurique ou acide chloraurique: $AuCl^3,HCl = AuCl^4H$, susceptible de donner des sels doubles (*Note du traducteur*).

(2) Il s'agit ici des valences électrochimiques et non des valences chimiques. Voir, à ce sujet, le résumé des travaux de F. W. Küster : *Moniteur scientifique*, janvier 1898, p. 15 (*Note du traducteur*).

Une réaction analogue paraît se passer dans l'affinage électrolytique du cuivre. Grâce à la présence de ces ions d'or monovalents dans l'électrolyte, une certaine proportion d'entre eux se portent à la cathode sous l'action du courant, ce qui explique la variation dans la quantité de métal déposé par ampère-heure.

Cette théorie explique également les faits relatifs à la perte de poids que subit l'anode. Cette perte de poids, pour une quantité donnée de courant, est supérieure à ce qu'elle serait s'il ne se formait que des sels d'or trivalents ($AuCl^4H$).

L'auteur donne quelques tableaux de résultats montrant la relation qui existe entre la perte de poids de l'anode d'une part, la densité de courant et la température d'autre part. Une densité de courant élevée favorise la formation d'ions d'or trivalents, mais il est indispensable que toutes les expériences soient conduites dans des conditions absolument identiques au point de vue de la température et de l'acidité du bain, de façon à pouvoir nettement déterminer les effets résultant de la variation de densité de courant.

L'avantage pratique d'une forte densité de courant est une diminution de la quantité d'or trouvé dans les boues argentifères, puisque la formation d'ions d'or monavalents est ainsi réduite au minimum et que la réaction secondaire signalée précédemmeut ne peut se produire.

Les expériences décrites ci-dessus ont été faites dans des conditions permettant la libre circulation de l'électrolyte de l'anode à la cathode. Dans des conditions différentes, les résultats obtenus seraient eux-mêmes différents.

Enfin, l'auteur a entrepris quelques expériences en vue de déterminer si une diminution continue de la densité de courant déterminerait la production d'un plus grand nombre d'ions d'or monovalents à l'anode.

L'action dissolvante de l'électrolyte sur l'anode d'or à la température de l'expérience (65°-70°C.), même lorsque le courant ne passe pas, doit évidemment entrer en ligne de compte. Toute chute de température dans un semblable électrolyte peut encore déterminer une augmentation de poids de l'anode, par suite de la mise en liberté d'or métallique, d'après l'équation :

$$3\,AuCl = AuCl^3 + Au^2$$

En tenant compte de toutes ces influences perturbatrices, l'auteur a constaté qu'une diminution de la densité de courant conduit à une augmentation du rapport des ions d'or monovalents aux ions d'or trivalents. En d'autres termes, l'équivalent électro-chimique de l'or augmente lorsque la densité de courant diminue. Avec une densité de courant égale ou supérieure à 1500 ampères par mètre carré, cet équivalent électrochimique atteint son minimum qui est sensiblement égal à celui calculé pour Au'''. Le maximum est atteint pour une densité de courant de 1 ampère par mètre carré, et il est un peu inférieur à celui calculé pour Au'.

Cette particularité de former simultanément à l'anode des ions de valences différentes pourrait sans doute trouver son équivalent dans le cas d'autres métaux.

Sur les causes d'explosion dans la fabrication des poudre s de bronze, par Stockmeier (*Zeits. f. Untersuch. Nahr. u. Genussmittel*, 1899, p. 49.)

On a signalé, au cours de ces dernières années, plusieurs explosions dans les usines où l'on broie la poudre de bronze d'aluminium. L'auteur a fait quelques essais en vue de déterminer dans quelles conditions l'explosion est possible.

Il a trouvé que la poudre, par elle-même, est stable au choc et au frottement. Mélangée avec du chlorate de potasse, elle détone lorsqu'on la frappe ou qu'on la frotte simplement. En agitant la poudre dans un récipient contenant de l'air, on peut déterminer la détonation au moyen d'une étincelle électrique.

Le bronze d'aluminium peut décomposer l'eau ; la quantité d'hydrogène produit varie avec certaines conditions, telles que la nature et la quantité de matière grasse que renferme toujours le métal. La poudre de bronze est hygroscopique, et, d'après les expériences de l'auteur, elle est capable, à l'état sec, d'absorber jusqu'à 1,40 % d'humidité atmosphérique. Ainsi, en broyant 5 à 6 kilogrammes de poudre de bronze à 1,40 % d'eau, on peut produire 43,4 à 52,08 litres d'hydrogène. Cet hydrogène forme avec l'air un mélange détonant que peut enflammer une simple étincelle produite par le passage d'une pierre ou d'un autre corps étranger entre les cylindres broyeurs.

Le moyen le plus radical d'éviter ces explosions serait de remplacer l'air, qui se trouve en contact avec la poudre, par un gaz inerte ; mais c'est là un procédé irréalisable en pratique. L'auteur considère que tous les risques d'explosion peuvent être écartés en observant les précautions suivantes :

1° La poudre doit être parfaitement sèche avant d'être introduite dans le broyeur.

2° La salle où les broyeurs sont chargés doit être, autant que possible, à la température même où ces broyeurs fonctionnent.

3° Si la poudre vient à brunir pendant le broyage, il faut arrêter l'appareil, retirer la poudre, la placer dans un endroit frais et ventiler avec soin le broyeur.

4° La salle doit être également bien ventilée, si la poudre vient à montrer des signes d'attaque pendant le séchage ou le broyage dans les caisses de dépôt.

5° Il faut absolument rejeter l'emploi de l'appareil Quirn-Schmidt, qui ne présente pas de sécurité suffisante.

6° La poudre finie ne doit pas être magasinée dans les salles de broyage.

7° Les broyeurs doivent être fréquemment visités.

8° L'air doit être maintenu aussi exempt que possible de poussière d'eluminium.

Action de l'eau sur le zinc et le fer galvanisé, par Herbert E. Savies (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1899, p. 102.)

De quelques expériences effectuées par l'auteur, il semble résulter :

1° Que toutes les eaux attaquent le zinc en présence d'air.

2° Que l'eau de pluie paraît avoir l'action la plus faible.

3° Qu'un faible degré de dureté de l'eau favorise l'action et qu'une dureté excessive ne l'empêche pas.

4° Que l'action n'est pas arrêtée par les enduits organiques qui peuvent se déposer à la surface du zinc plongé dans l'eau.

5° Que l'eau renfermant des composés de zinc est toxique, et que, dans ce cas, l'analyse révèle la présence du zinc dans les viscères.

Séparation industrielle du cuivre d'avec le groupe des métaux électro-positifs (nickel, cobalt, fer, zinc), par B. Neumann (*Zeitschr. für Elektrochemie*, IV, p. 316-322 et 333-338.)

Dans l'affinage électrolytique du cuivre, un certain nombre de métaux contenus dans l'anode (cuivre brut) passent directement dans les boues. Ce sont : l'argent, l'or, le platine, le bismuth, l'étain, l'arsenic, l'antimoine et le plomb. D'autres métaux ne sont précipités de la solution que par un repos prolongé ou après saturation. Les métaux plus électro-positifs (nickel, cobalt, fer et zinc) sont dissous de l'anode en même temps que le cuivre, mais ne se déposent pas à la cathode en raison de la faible force électromotrice employée. Le bain, qui était constitué au début par une solution acide de sulfate de cuivre, s'enrichit donc peu à peu en métaux de ce groupe et s'appauvrit en cuivre. Si l'anode contient une proportion d'éléments électropositifs beaucoup plus forte que celle qu'on trouve d'habitude dans le cuivre brut — tel est le cas pour le maillechort, le laiton, les vieilles douilles de cartouches, etc. — il se déposera encore du cuivre pur à la cathode, pourvu que la force électromotrice ne soit pas supérieure à celle généralement adoptée pour l'affinage du cuivre.

Le problème que s'est posé l'auteur était d'étudier la nature du cuivre électrolytique déposé à la cathode lorsqu'on opère avec des bains plus ou moins chargés de métaux électro-positifs. Les conclusions de cette étude peuvent être résumées de la façon suivante.

Les alliages du cuivre avec les métaux électro-positifs, tels que le nickel, le cobalt, le fer et le zinc, peuvent être affinés à la manière ordinaire. Le cuivre seul se dépose à la cathode, les autres métaux restant en solution. La force électromotrice ne doit pas excéder sensiblement 0,5 volt pour chaque bain. A mesure que l'électrolyse se poursuit, la résistance de l'électrolyte augmente par suite de son appauvrissement en cuivre et de son enrichissement en métaux étrangers ; le rendement du courant diminue donc. De plus, la qualité du cuivre déposé est de moins en moins bonne, en sorte qu'il faut toujours arrêter l'opération à un moment donné.

Les expériences de Fœrster et Seidel ont montré que la précipitation de cuivre pulvérulent rouge brun a pour cause une certaine concentration trop faible de la solution en ions de cuivre. Dans l'affinage des alliages précédemment cités, on atteint donc un point à partir duquel il ne se dépose plus que du cuivre spongieux. L'addition d'acide sulfurique ne remédie en rien à cet inconvénient ; et, d'après la loi d'action des masses, cette addition tendrait même à favoriser la formation de cuivre spongieux. Le seul moyen pratique est donc de soutirer le liquide, d'y précipiter le reste du cuivre par l'hydrogène sulfuré et de continuer l'électrolyse avec un bain d'acide sulfurique neuf. L'emploi d'hydrogène sulfuré pour précipiter le reste du cuivre est encore plus économique que l'introduction d'anodes insolubles ou composée de métaux électro-positifs.

Une société autrichienne raffine aujourd'hui couramment des cuivres bruts renfermant 20 % d'impuretés. Dans ces conditions, les minerais canadiens, qui renferment parties égales de cuivre et de nickel, pourraient acquérir sous peu une importance qu'ils n'ont pas encore, grâce aux difficultés que présente leur traitement.

Sur l'électrolyse des solutions de chlorure de zinc et la nature des dépôts de zinc spongieux, par F. Fœrster et O. Günter (*Zeits. für Elektrochemie*, V [1], p. 16.)

En partant de cette hypothèse que la précipitation électrolytique du zinc spongieux est due à la présence d'oxyde de zinc précipité sur la cathode, les auteurs ont fait un certain nombre d'expériences qui tendent à confirmer cette supposition.

Une cathode de zinc a été suspendue dans une solution parfaitement pure et neutre de chlorure de zinc, renfermant 54,6 gr. de zinc métallique par litre. Cette cathode était placée entre deux anodes de zinc électrolytique pur.

Avec une densité de courant de 1,4 ampère par décimètre carré, on a obtenu à la cathode un dépôt de zinc compact et poli pendant les six premières heures ; mais, au bout de vingt heures, il s'est déposé du zinc spongieux, et la solution s'est troublée par suite de la présence de chlorure basique de zinc en suspension.

En filtrant ce précipité, et remplaçant l'ancienne cathode par une nouvelle, on a encore obtenu un bon dépôt pendant quelques heures seulement. Puis, l'électrolyte se troubla de nouveau, et, au même instant, le dépôt de zinc reprit l'aspect spongieux.

D'après Schnabel (*Handbuch der Metallhüttenkunde*, II, p. 114), la formation de zinc spongieux peut être évitée en ajoutant à l'électrolyte du chlore ou du chlorure de chaux. Les auteurs ont donc essayé la méthode adoptée par Mylius et Fromm qui consiste à maintenir constamment acide la solution de sulfate de zinc. Dons ce but, on emploie deux petites anodes de platine, à la surface desquelles ont fait dégager continuellement du chlore, en les reliant au pôle positif d'une batterie de deux accumulateurs, tandis que le pôle négatif est relié à la grande plaque de zinc, celle-ci servant de cathode à la fois pour les deux paires d'anodes.

En solution neutre, le dispositif indiqué ci-dessus n'a pas permis d'éviter la formation de zinc spongieuse.

L'oxygène de l'air oxyde aisément le zinc en présence de chlorure de zinc, et une certaine proportion de l'oxyde formé se dissout dans l'électrolyte en donnant du chlorure de zinc basique.

La formation de zinc spongieux ne se produit que lorsque l'excès d'oxyde commence à troubler la solution. Si l'on empêche cette précipitation par une addition périodique d'acide chlorhydrique, on obtient d'excellents dépôts de zinc. En conséquence, les auteurs recommandent d'ajouter à l'électrolyte de l'acide chlorhydrique libre, en proportion telle que la solution soit 1/20-1/30 normale. Dans tous les cas, elle ne doit jamais devenir 1/200-1/300 normale.

En employant cet électrolyte légèrement acide, et en utilisant le dispositif indiqué précédemment pour dégager du chlore gazeux au sein du liquide, on obtient des dépôts encore meilleurs. Lorsque la solution renferme 0,2 gr. de chlore libre par litre, l'hydrogène libéré à la cathode n'adhère pas assez longtemps à cette électrode pour altérer la surface du dépôt.

Même en assurant l'acidité de la masse du liquide, il arrive cependant que l'on obtient encore du zinc spongieux. Ceci est dû à ce que la couche de l'électrolyte en contact avec la cathode se dépouille de son acide libre ; mais on peut remédier à cet inconvénient en réalisant une agitation ou une circulation suffisante du liquide.

Les auteurs terminent en discutant la nature du zinc spongieux et les effets qu'on réalise en ajoutant à l'électrolyte certains agents oxydants ou réducteurs. L'addition de 1 $^0/_0$ d'une solution parfaitement neutre de persulfate d'ammoniaque à une solution neutre de chlorure de zinc permet d'obtenir de bons dépôts. D'autre part, si l'on ajoute à l'électrolyte 0,025 $^0/_0$ d'eau oxygénée, il commence à se former du zinc spongieux au bout de 10 minutes.

Propriétés électromotrices du chrome. Chrome actif et chrome passif, par W. Hittorf (*Zeitschr. für Elektrochemie*, 1898, IV [21], p. 481).

Dans un mémoire adressé à la Société électrochimique allemande, l'auteur décrit les résultats d'expériences faites avec deux échantillons de chrome métallique préparé d'après le procédé de Goldschmidt.

D'après Wöhler, le zinc précipite le chrome métallique de ses sels à l'état fondu. On pourrait en conclure que le chrome se place immédiatement après le zinc à l'extrémité (positive) de la série électromotrice des métaux. On a cependant constaté que lorsque le chrome est plongé dans certaines solutions (acide chlorhydrique dilué, par exemple) qui ne déterminent pas un dégagement d'hydrogène à la température ordinaire, non seulement il est électro-négatif par rapport au zinc, mais encore vis-à-vis du cadmium, du fer, du nickel, du cuivre, du mercure et de l'argent. Il est sans action sur les sels neutres de ces métaux, même à l'ébullition. Les chlorures d'or, de palladium et de platine restent également inattaqués.

Seuls les bichlorures de mercure et de cuivre, ainsi que le bromure cuivrique sont réduits à l'état de sels mercureux et cuivreux à la température de l'ébullition. A ce point de vue, le chrome se comporte donc comme l'argent ; mais, à basse température, il se comporte généralement comme un métal noble.

Il faut remarquer que le chrome forme trois classes de composés correspondant aux trois degrés d'oxydation : CrO, Cr^2O^3 et CrO^3, et que, lorsqu'on l'emploie comme anode dans l'électrolyse d'un seul et même électrolyte ($ZnCl^2$), il se dissout avec formation de différents composés, suivant la température et suivant la nature du solvant employé.

Le chrome existe sous trois états distincts : *passif, actif et indifférent.* Sous chacune de ces formes, il occupe une position différente dans la série électro-motrice et jouit de propriétés chimiques différentes.

A l'état *passif*, c'est un métal noble. Il ne possède aucune action réductrice sur les sels des autres métaux et suit le platine à la fin (électro-négative) de la série électro-motrice des métaux. C'est là sa condition normale à la température ordinaire ; et, lorsqu'on l'emploie comme anode dans l'électrolyse du chlorure de zinc, du chlorure de sodium, de l'acide chlorhydrique, etc., il se dissout avec formation d'acide chromique qui colore la solution en jaune au voisinage de l'anode.

A l'état *actif* (qui se manifeste généralement à plus haute température), il suit immédiatement le zinc dans la série voltaïque, et déplace de leurs solutions tous les métaux plus électro-négatifs.

Employé comme anode dans l'électrolyse des chlorures (à l'ébullition), il se dissout à l'état de protochlorure $CrCl^2$ en colorant la solution en vert bleuâtre. Dans certains cas, il faut chauffer la solution au-dessus de 100°C., comme, par exemple, lorsqu'on électrolyse les chlorures de magnésium ou de zinc. Une anode de chrome reste encore passive dans une solution diluée et bouillante de chlorure de zinc, additionnée d'un excès d'oxyde de zinc pour neutraliser toute trace d'acide chlorhydrique, et l'on observe la coloration jaune due à l'acide chromique. Si, par contre, la solution est évaporée graduellement, la température s'élève peu à peu jusqu'à 130°C. environ, par suite de la concentration, et, à cette température, on observe la coloration verte due au protochlorure de chrome $CrCl^2$.

Le passage du chrome de l'état inactif ou passif à l'état actif est encore mis en évidence par l'expérience suivante.

Le chrome passif peut être maintenu pendant n'importe quel temps dans des solutions de chlorures de cuivre, d'or, de palladium ou de platine sans les réduire. Mais si l'on vient à l'introduire dans une solution bouillante de chlorure de potassium ou de sodium, il passe aussitôt à l'état actif. Par conséquent, un fragment de chrome qui, étant employé comme anode, a fourni de l'acide chromique par électrolyse, peut être maintenu aussi longtemps qu'on voudra dans une solution bouillante d'un chlorure de métal noble sans qu'il y ait trace de réduction. Mais si l'on vient à ajouter un chlorure alcalin, la réduction se produit aussitôt. Cette action est d'autant plus faible que la quantité de chlorure alcalin

ajouté est elle-même plus petite. De plus, elle n'a lieu qu'à température élevée et cesse dès que la solution est abandonnée au refroidissement.

A l'état *intermédiaire ou indifférent*, le chrome occupe une position intermédiaire dans la série électromotrice et forme un composé également intermédiaire. L'électrolyse d'une solution alcoolique de chlorure de zinc fournit une solution verte de $CrCl^3$ au contact de l'anode de chrome.

Le chrome passif ne se combine pas à l'iode, même à l'état naissant, tandis que les modifications actives déplacent l'iode de l'acide iodhydrique.

L'auteur a également étudié l'action du chrome sur les sels métalliques à l'état fondu.

Hittorf admet que l'état passif du fer puisse être expliqué par la formation d'une couche invisible d'oxyde qui protège le métal contre toute attaque ultérieure ; mais pareille explication ne saurait satisfaire dans le cas du chrome, en raison même des expériences qui en contredisent l'exactitude. Jusqu'ici d'ailleurs, on n'a donné aucune théorie acceptable de ces curieuses propriétés du chrome. Sous ses différents états, ce métal possède des propriétés tellement différentes qu'on serait tenté de les attribuer à des métaux distincts, non à un seul.

Solutions aqueuses d'or métallique, par R. Zsigmondy (*Annalen*, CCCI [1], p. 29).

L'auteur donne quelques détails relatifs à la préparation d'une solution rouge d'*or colloïdal*. La méthode suivante donne de bons résultats :

25 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'or (chlorhydrate de chlorure d'or) contenant 0,6 gr. de substance par litre sont dilués avec 100-150 centimètres-cubes d'eau distillée et 2 à 4 centimètres cubes d'une solution deux fois décinormale (0,2 N) de carbonate ou de bicarbonate de potasse. On porte à l'ébullition la liqueur légèrement alcaline ainsi obtenue, on retire le feu et l'on ajoute peu à peu, mais assez rapidement et tout en agitant, 4 centimètres cubes d'une solution contenant 1 partie d'aldéhyde formique récemment distillée (point d'ébullition 97°-100°C) dans 100 parties d'eau. La réaction est terminée en quelques secondes, et la liqueur primitivemeht incolore prend une teinte rouge très brillante.

Le succès de l'opération paraît dépendre de la pureté de l'eau distillée employée. Des traces de phosphates l'empêchent de se produire. Très souvent le liquide obtenu présente une coloration violette ou noir bleutée, et elle n'est pas limpide. Il est impossible de préparer à la fois de grandes quantités (2 à 3 litres) de la solution rouge, en raison de la difficulté que l'on éprouve à ajouter l'aldéhyde formique assez rapidement.

Les solutions préparées comme il est indiqué ci dessus, et contenant 0,005 °/₀ d'or, peuvent être portées, à l'ébullition ou conservées pendant plusieurs mois sans subir la moindre altération.

En soumettant la solution à la dialyse dans un endroit chaud (40°-50°C.), on peut éliminer les substances étrangères et porter ainsi la teneur en or à 0,12 °/₀.

L'auteur décrit ensuite les propriétés de la solution colloïdale d'or ; il arrive à conclure que l'or est réellement dissous par l'eau et non pas à l'état de particules d'or métallique ou d'oxyde en suspension dans le liquide. La plupart des acides et des sels minéraux reprécipitent l'or de cette solution.

En 1857, Faraday avait préparé des liquides colorés analogues ; mais il admettait que l'or s'y trouvait à l'état de particules extrêmement fines.

L'auteur se propose d'étudier les relations qui existent entre les liquides aurifères qu'il a préparés et le pourpre de Cassius.

Grillage des minerais d'or tellureux, par E. D. Skewes (*Engin and Min. Journ.*, 1898, LXV [17], 488).

Le grillage, après broyage humide, a conduit à des pertes moyennes de 80 °/₀ pour l'or et 66 à 90 °/₀ pour l'argent. Le grillage, après broyage sec, a conduit à des pertes moyennes de 1 °/₀ pour l'or et 21 à 31 °/₀ pour l'argent. La conclusion serait donc qu'il faut broyer à sec. Mais l'auteur ajoute que l'eau employée au broyage humide était salée, qu'une certaine quantité de sel a pu rester dans la masse, et qu'en somme les pertes proviennent d'un grillage chlorurant. Il eût été intéressant de recommencer les essais avec de l'eau douce.

Nouvelle méthode de dosage du mercure dans ses minerais, par R. E. Chism, (*Eng. and Min. Journ.*, LXVI, 486).

On mélange 0,5 à 1,0 gr. de minerai avec 5 grammes de limaille de fer préalablement lavée à l'alcool pour la débarrasser de toute matière grasse. On place le tout dans un creuset en terre réfractaire de 4,5 centimètres de haut, 2 centimètres de diamètre à la base et 3,5 centimètres à la partie supérieure. On presse contre le rebord du creuset une feuille d'argent parfaitement propre et tarée, et sur cette feuille d'argent on place une capsule de cuivre ou d'argent remplie d'eau froide. On chauffe la base du creuset pendant quinze minutes en ayant soin de préserver la partie supérieure contre l'action de la flamme, ce qu'il est facile de réaliser en fixant le creuset dans une feuille de tôle découpée au diamètre voulu. Le mercure est volatilisé et se condense sur la feuille d'argent, que l'on pèse ensuite.

La feuille d'argent est nettoyée par un simple passage dans une flamme de bec Bunsen, et peut ainsi servir indéfiniment.

CELLULOSE

Progrès réalisés dans l'industrie de la cellulose.

Par M. le Dr **Carl Otto Weber.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 5).

Dans ces trois ou quatre dernières années, le domaine des applications industrielles de la cellulose s'est enrichi d'un produit nouveau qui constitue le point de départ de toute une série de corps homologues, dont plusieurs sont certainement appelés à jouer un rôle important, au point de vue industriel. C'est l'acétate de cellulose, préparé par une méthode découverte par Cross et Bevan. L'originalité du procédé est représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^{10}O^5 + Mg(C^2H^3O^2)^2 + 2CH^3COCl = C^6H^6O^5(C^2H^3O^2)^4 + MgCl^2 + 2H^2O.$$

L'importance industrielle de ce procédé réside dans le fait que deux acétyles seulement proviennent du chlorure d'acétyle à prix élevé, tandis que les deux autres sont dus à l'acétate de magnésium, préparé à l'aide d'acide ordinaire. Il est à supposer, *a priori*, que ce même corps, l'acétate de cellulose, peut être obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur la cellulose, car il est infiniment probable que, dans la réaction ci-dessus, il y a tout d'abord action de chlorure d'acétyle sur l'acétate de magnésium, avec formation d'anhydride acétique. En réalité, on ne réussit pas à transformer, au moyen de l'anhydride acétique, la cellulose en tétracétate ; on obtient seulement un triacétate à propriétés peu avantageuses. Et même, pour arriver à ce résultat, on doit employer un excès énorme d'anhydride, de sorte que la préparation industrielle de cet acétate ne présente aucune chance de réussite, par suite du prix de revient élevé.

La fabrication du tétracétate de cellulose, d'après le procédé de Cross et Bevan, est déjà appliquée sur une grande échelle, de même que celle du tétrabutyrate de cellulose, préparé d'après un procédé analogue.

A côté de ces éthers de la cellulose, on ne connaît guère actuellement que les nitrates de cellulose, qui se distinguent des premiers par leurs propriétés explosives. Les éthers ne sont pas inflammables et ne brûlent qu'imparfaitement. Ils se comportent vis-à-vis les dissolvants de la même manière que les nitrates, en ce sens que toutes leurs solutions sont de nature colloïdale, mais ils diffèrents des nitrates au point de vue de leur pouvoir de dissolution. L'acétate est complètement insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, l'acétone et l'éther ; il se dissout, au contraire, dans le benzoate d'éthyle, le chloroforme, l'épichlorhydrine, l'anhydride acétique, l'acide acétique glacial et la nitrobenzine. La solution de l'acétate dans ce dernier véhicule se prend, par le refroidissement, en une gelée solide, mais complètement transparente. Fait digne de remarque, les solutions du tétracétate dans le chloroforme, l'épichlorhydrine ou le benzoate d'éthyle peuvent être diluées avec l'acétone, sans qu'il y ait la moindre précipitation. Evaporées sur une plaque de verre, les solutions d'acétate abandonnent des résidus en forme de pellicules (filons) d'une très grande transparence.

L'acétate résiste d'une manière remarquable à l'action des réactifs : les acides étendus, à l'exception de l'acide nitrique, ne l'attaquent guère ; il en est de même des lessives, alcalines, même à haute température, tandis que ces agents détruisent complètement les nitrates, déjà à froid.

Bouillies, pendant plusieurs heures, avec une solution alcoolique de soude, les pellicules très minces sont complètement saponifiées, mais la saponification ne désagrège pas la substance, de sorte que les pellicules conservent leur forme et leur transparence.

Il y a lieu de mentionner aussi les propriétés isolantes de l'acétate, propriétés qui surpassent notablement celles du caoutchouc et de la gutta-percha.

L'acétate est assez fixe, et ce n'est qu'à une température de 150° qu'il commence à se ramollir, sans que ce phénomène soit accompagné d'une destruction de la matière.

L'hydrate de cellulose est tout à fait analogue à l'acétate, au point de vue de ses propriétés chimiques, de sa résistance vis-à-vis les réactifs chimiques et les hautes températures. Mais il est plus soluble que l'acétate dans les véhicules indiqués plus haut, et il se dissout aisément dans l'acétate d'éthyle et dans l'acétone. Les pellicules (filons) préparés à l'aide du butyrate ressemblent tout à fait à celles provenant de l'acétate, mais elles sont quelque peu plus flexibles et plus molles.

Ces propriétés prouvent clairement l'importance industrielle de l'acétate et du butyrate de cellulose, et il est certain que ces corps vont bientôt disputer au celluloïde certaines de ses applications. Ce sera surtout le cas, toutes les fois qu'il y aura avantage à employer une matière non inflammable, de préférence à un produit éminemment inflammable.

De plus, par suite de leur non inflammabilité, leur résistance à l'action de l'humidité et des hautes températures, leur grand pouvoir isolant, ces éthers de la cellulose sont appelés à remplacer les feuilles de mica et à être employés comme isolateurs, etc. Il est certain aussi que ces corps pourront avantageusement être utilisés pour la fabrication de laques métalliques, car leur grande résistance à l'action des agents atmosphériques les rend tout indiqués pour cette application. En résumé, on peut prédire au butyrate et à l'acétate de cellulose un grand avenir.

Viscose et viscoïde.

Par **M. Siegmund Ferenczi.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 11).

1. *Matières premières.* — Toute matière cellulosique pure peut servir à la préparation de la viscose, mais les produits suivants sont employés par l'industrie, comme donnant les meilleurs résultats : déchets de coton purifiés, chiffons de toutes sortes, pâte de bois, déchets de la fabrication du papier. Ces produits doivent être intimement mélangés avec une lessive de soude, ce qui n'est possible que lorsque les fibres ont seulement 1 à 2 millimètres de longueur et que la teneur en eau ne dépasse pas 50 %. La division mécanique des fibres est opérée par voie sèche ou par voie humide. La voie sèche n'est encore que peu suivie et nécessite l'emploi d'un appareil compliqué ; l'opération par voie humide a lieu dans des effilocheuses, et il est le plus avantageux de suivre les procédés de la préparation du papier buvard.

L'élimination de l'excès d'eau se fait par pression ou par la force centrifuge.

2. *Préparation de la matière cellulosique alcaline.* — La matière réduite est traitée par la soude, et on emploie, pour 2 parties de matière sèche, 1 partie de soude caustique solide et 4 à 6 parties d'eau ; 100 parties du mélange contiennent donc :

Matière cellulosique sèche	25 à 33 parties
Soude caustique	12,5 à 16 »
Eau	62 à 55 »

Il est bon de prendre la matière cellulosique à l'état humide, et il est nécessaire d'ajouter toujours la soude caustique en solution.

Connaissant la teneur en eau de la matière et le degré d'alcalinité de la lessive, il est facile de calculer la quantité d'eau qu'il y a lieu d'ajouter encore.

Au point de vue pratique, les deux procédés suivants donnent de bons résultats.

A. — Mélanger la matière cellulosique avec l'exacte quantité de soude caustique, dissoute dans la quantité calculée d'eau.

B. — Mélanger la matière cellulosique avec un excès de lessive de soude à 15 - 18 % et exprimer la masse obtenue, jusqu'à ce qu'elle soit composée de 1 partie de matière cellulosique sèche et de 3 parties de lessive.

La conservation de la cellulose alcaline, en vue de son traitement ultérieur, demande certaines précautions. Comme l'alcali absorbe activement l'anhydride carbonique de l'air, il y a lieu d'opérer, déjà lors de la préparation, à l'abri de l'air autant que possible, et il va sans dire que la conservation doit avoir lieu dans des récipients, des fûts, ne permettant pas l'accès de l'air.

La soude employée ne devra pas contenir plus d'un vingtième de carbonate de soude, calculé sur le sodium total.

L'alcali agit graduellement sur la cellulose, en ce sens qu'il la scinde en produits à poids moléculaire moins élevé, et ce phénomène a lieu d'autant plus rapidement qu'on opère à plus haute température, sans parler du fait que la matière s'échauffe spontanément.

Dès lors, il convient d'observer les précautions suivantes :

a) La cellulose alcaline ne doit pas être mise en fûts, aussi longtemps qu'elle est encore chaude. Le tamisage, après le traitement au moulin, ramène la température de la matière à celle de l'air ambiant ;

b) La cellulose alcaline ne doit pas être placée, en trop fortes quantités, dans le même récipient, à moins qu'on n'ait pris des mesures pour avoir une basse température. Si, avant l'emballage, la température de l'endroit où a lieu le magasinage ne dépasse pas 15 à 20°, l'échauffement spontané est minime et ne présente aucun danger ;

c) La température des magasins doit être modérée ; cependant un magasinage prolongé n'est pas à recommander.

A une température inférieure à 15°, la désagrégation de la cellulose alcaline se fait si lentement, qu'un magasinage de dix jours n'apporte aucune modification notable, au point de vue des propriétés de la matière. Mais une température de 20 à 30°, au contraire, détruit la cellulose alcaline, déjà au bout de trois jours.

Pour se mettre à l'abri de tout mécompte, il ne faut pas emballer la cellulose alcaline dans des récipients de plus de 100 kilogrammes, et il faut avoir soin qu'elle soit utilisée deux à trois jours après la préparation.

La décomposition de la cellulose ne détermine pas, comme cela a lieu avec les hydrates de carbone inférieurs, la formation des acides lactique ou acétique ; toujours est-il que la molécule est détruite, ce qui entraîne la disparition des principales propriétés de la cellulose.

La viscose provenant d'une matière cellulosique alcaline ainsi modifiée est aqueuse, fluide, et la cellulose régénérée est cassante, mauvaise, et ne convient pas à la plupart des applications industrielles.

3. *Transformation de la cellulose alcaline en viscose.* — La cellulose alcaline et le sulfure de carbone réagissent déjà à la température ordinaire ; il suffit donc de mettre ces deux corps en contact intime. Il y a formation de sulfocarbonate de cellulose, soluble dans l'eau. Vu la grande volatilité du sulfure de carbone, les récipients doivent être maintenus hermétiquement clos. La réaction a lieu dans l'espace d'une à trois heures ; à la température de 20 à 30°, une heure suffit, il en faut trois à 5 - 15°. La quantité de sulfure de carbone nécessaire représente environ 10 % de la cellulose alcaline. La réaction a lieu dans des appareils rotatifs, analogues aux barattes.

Le sulfocarbonate de cellulose ainsi obtenu n'est pas aggloméré, et il ne diffère de la cellulose alcaline employée que par la couleur jaune pâle qu'il a acquise. Quand on l'abandonne trop longtemps, il se prend en une masse visqueuse.

Il est complètement soluble dans l'eau, mais avant de le dissoudre, il convient de laisser s'évaporer l'excès de sulfure de carbone, par exposition à l'air. Cela fait, on ajoute de l'eau : la masse gonfle fortement. On continue l'addition de l'eau, jusqu'à ce qu'elle atteigne à peu près une fois et demie le poids de la cellulose employée. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution renfermant 10 % de cellulose. La solution aqueuse de sulfocarbonate a reçu, des inventeurs, le nom de viscose.

La dissolution du sulfocarbonate est activée par agitation, et différents appareils peuvent être utilisés à cet effet.

4. *Propriétés de la viscose.* — L'emballage et le transport de la viscose se font le plus avantageusement dans des récipients en bois ou en zinc ; le fer et le cuivre, quoique attaqués seulement superficiellement, conviennent moins bien, parce qu'ils communiquent à la viscose une teinte foncée. La viscose se décompose rapidement au contact de l'air, avec dépôt de cellulose, et il est tout indiqué de la recouvrir, en vase ouvert, d'une couche d'eau, même s'il ne s'agit de la conserver que quelques heures. La viscose doit être conservée dans un endroit frais ; à une température inférieure à 10°, elle se conserve pendant 14 jours et même plus longtemps ; entre 10 et 20°, elle reste en solution environ 6 à 10 jours ; à une température supérieure, elle se décompose rapidement.

La viscose décomposée se transforme en une masse élastique d'hydrocellulose, mais avant d'aboutir à cet état, elle devient gélatineuse ou semi-solide et, dans ce cas, une addition d'eau la ramène de nouveau à l'état de solution. Au point de vue des différentes applications de la viscose, il est nécessaire de déterminer le degré d'hydratation le plus favorable et de chercher les limites d'âge et de décomposition qui permettent encore son emploi.

5. *Emploi de la viscose.* — Toutes les applications de la viscose reposent sur la régénération de la cellulose. La décomposition spontanée n'a lieu que lentement ; elle est favorisée lorsque la solution est répartie sur une grande surface. Cette décomposition est due, en partie, à un dédoublement, avec élimination de sulfure de carbone, en partie à des échanges moléculaires profonds, avec formation de carbonate, de trithiocarbonate et de sulfure de sodium. La décomposition de la viscose dépend de la température. La viscose se décompose rapidement à une température supérieure à 90°, et presque immédiatement lorsqu'elle est vieille de quelques jours. A 0°, la décomposition est très lente à se manifester, de sorte qu'on peut régler, pour ainsi dire, la décomposition de la viscose, en maintenant telle ou telle température. Il est très important de tenir compte de l'état sous lequel se manifeste la cellulose régénérée. Les différences essentielles résident dans l'état de condensation de la cellulose, ou, en d'autres termes, dans son degré d'hydratation.

Lorsque, par exemple, on recouvre, une plaque de verre d'un enduit mince de viscose et que l'on dessèche à 40 - 50°, la pellicule de sulfocarbonate formée se redissout dans l'eau, immédiatement après sa formation. Mais si on l'abandonne quelque temps à l'air, la décomposition, favorisée par l'action oxydante de l'air, n'a lieu que lentement, et si l'on vient à traiter la pellicule formée par l'eau, elle résiste à l'action dissolvante de cet agent ; mais cette cellulose régénérée absorbe l'eau et se transforme en une masse gélatineuse.

Si l'on expose l'enduit à une température de 100°, pendant 30 à 60 minutes, la pellicule formée devient complètement insoluble, et, plongée dans l'eau, elle n'abandonne que les matières alcalines secondaires, tandis que la cellulose reste à l'état de pellicule transparente, cornée, sans qu'elle ait augmenté de poids.

Lorsque l'on veut obtenir la cellulose sous forme de blocs plus ou moins volumineux, c'est-à-dire sous forme de viscoïde, on abandonne la viscose à la décomposition spontanée. La décomposition peut être favorisée par la chaleur, mais il faut prendre garde de déterminer un dégagement rapide de sulfure de carbone, attendu que les vapeurs de ce corps resteraient enfermées, sous forme de petites bulles gazeuses, dans la viscose épaissie et amèneraient la formation de viscoïde poreux, impropre aux applications industrielles.

6. *Collage du papier à l'aide de la viscose.* — Dans certains cas, il est nécessaire de provoquer ou de favoriser la décomposition de la viscose par l'intervention de certains agents chimiques. L'acide sulfureux et certains sels métalliques sont industriellement employés dans ce but. Les sulfocarbonates de cellulose et des métaux lourds, étant insolubles, se séparent sous forme de précipités, et seule la combinaison zincique a pu recevoir, jusqu'ici, une application industrielle pratique. C'est le sulfate de zinc qui, mélangé avec la viscose, est employé pour le collage du papier : la viscose est décomposée et la cellulose insoluble se dépose sur les fibres textiles. De cette manière, les sels de zinc favorisent la mise en liberté du sulfure de carbure et l'élimination du soufre. Le sulfate de magnésie peut être utilisé de même ; le sulfocarbonate de magnésium et de cellulose étant soluble dans l'eau, on peut incorporer le sulfate de magnésie à la viscose, sans crainte de provoquer la précipitation de la cellulose. Le sel de magnésie formé est très peu stable, et la décomposition de solutions de cellulose renfermant de la magnésie a lieu rapidement. Ici aussi, le sulfure de carbone est mis en liberté, mais d'une manière moins complète que dans le cas du zinc. Les sels ammoniacaux peuvent également être employés.

100 parties de viscose à 10 %, renfermant 5 parties d'hydroxyde de sodium, nécessitent 18 parties de sulfate de zinc cristallisé ($ZnSO, 7H^2O$) ou 15 parties de sulfate de magnésium cristallisé ($MgSO^4, 7H^2O$) en 9 parties de sulfate d'ammonium $\left[(AzH^4)^2SO^4\right]$.

7. *Produits à base de viscose.* — Les gros papiers d'emballage, collés au moyen de la viscose, sont plus fermes et plus résistants que les papiers ordinaires ; il en est de même de toutes les autres variétés de papier, et tout spécialement du papier à écrire.

L'application de la viscose à la teinture et à l'impression des étoffes a déjà conquis un grand terrain en Angleterre et en Allemagne.

La viscose permet aussi de préparer des tissus et des papiers imperméables ; les pellicules, obtenues comme il a été dit plus haut, peuvent remplacer les plaques de gélatine, de collodion et de celluloïde, et celà d'autant plus avantageusement qu'elles résistent énergiquement à l'humidité et à la chaleur et qu'elles ne sont pas explosives, brûlant, tout au plus, comme le papier ordinaire d'épaisseur égale. La viscose filée est un produit de toute beauté, obtenu, probablement, par un procédé analogue à celui de la soie artificielle. La soie de viscose présente un beau lustre, elle est très résistante et on peut certainement lui prédire un grand avenir industriel. Au moyen du viscoïde, on fabrique des billes de billards, des ronds de serviettes et une foule d'autres menus objets.

Cellulose chimiquement modifiée

Par **M. Siegmund Ferncezi.**

(*Zeitschrift. für angewandte chemie*, 1899, p. 51).

Dès le XVII[e] siècle on connaissait la préparation de menus objets au moyen d'un mélange comprimé de pâte à papier, de gypse, de résine et d'une substance analogue. Dans la suite, le papier et le carton imprégnés ou enduits de corps ne laissant pas passer l'eau, tels que résines, cire, asphalte, vernis, ont été utilisés à couvrir les toitures et les murs. Mais, toujours, la cellule végétale, quoique déchirée, conservait ses propriétés physiologiques et chimiques premières. Dans ce travail, au contraire, il va être question de produits dont la préparation nécessite une distinction plus ou moins complète de la structure cellulaire de la matière première, par suite de l'intervention d'agents chimiques, le résultat final étant une masse amorphe, propre à recevoir des applications industrielles.

I. — Papier parchemin

Lorsqu'on trempe du papier non collé dans l'acide sulfurique à 30° B. et que l'on élimine l'excès d'acide, par lavage et neutralisation, on obtient le papier parchemin, produit imperméable à l'eau et analogue au parchemin véritable, préparé à l'aide de peaux d'animaux.

Les parois de la cellule sont boursouflées et se réunissent pour former une masse amorphe, compacte. On peut produire diverses variétés de papier parchemin, cette diversité dépendant de la composition et de l'épaisseur de la matière brute employée.

II. — Succédané de papier parchemin

Il y a une trentaine d'années, la cellulose sulfitique est devenue le plus important produit pour la fabrication du papier, et on a bientôt reconnu que, saturée longtemps dans une effilocheuse à lames de scie, elle donnait naissance à une masse visqueuse qui permettait de préparer une substance ressemblant, au point de vue de la transparence et de l'imperméabilité à l'eau et aux corps gras, au papier parchemin.

On suppose qu'ici également, comme dans le cas du papier parchemin, une partie de la cellulose broyée se transforme en hydrocellulose, mais rien ne prouve le bien fondé de cette supposition. Comme le prix de revient de ce succédané est de moitié moins élevé que celui du papier parchemin, il a supplanté ce dernier et est presque exclusivement employé à l'emballage des denrées alimentaires. Les variétés très minces, vitreuses, transparentes sont connues, dans le commerce, sous le nom de « pergamyne » et servent à l'emballage de produits de qualité supérieure. Pour apprécier les qualités de ce papier, surtout son imperméabilité aux corps gras, on a recours à ce qu'on appelle l'essai des bulles. On maintient verticalement le papier au-dessus de la pointe de la flamme d'une bougie : la qualité est bonne, s'il y a formation, avant que le papier ne commence à brûler, de nombreuses petites bulles très rapprochées les unes des autres.

Pour distinguer le succédané du papier parchemin véritable, on le soumet à la mastication : on obtient ainsi une bouillie fibreuse à fibres courtes, tandis que le papier parchemin fournit une masse plus ou moins dure, dans laquelle on ne constate pas la présence de fibres.

III. — Cellulithe

Lorsqu'on pousse plus à fond la trituration de la cellulose sulfitique, de manière à détruire complètement les fibres textiles et à la transformer en une bouillie uniforme, amorphe, et qu'on abandonne cette bouillie à l'évaporation spontanée, on obtient des blocs de cellulose amorphe.

Ce produit a reçu le nom de cellulithe (brevet allemand 98201 de Köln-Rottweiler Pulverfabriken). L'opération dure, suivant la nature de la cellulose employée, entre 40 et 150 heures. La cellulose, à l'état de division très grand, tient emprisonnée une grande quantité d'air, dont la présence pourrait avoir une action nuisible. C'est pourquoi il convient d'éliminer l'air, soit à l'aide d'un jet de vapeur d'eau, soit en faisant bouillir vivement, pendant une heure ou deux, le lait de cellulose ; c'est avant cette opération qu'on ajoute des matières colorantes, solubles ou insolubles, lorsqu'il s'agit de produire de la cellulithe colorée.

La cellulithe se laisse travailler comme la corne, l'ébonite et les corps analogues. Ce produit nouveau se prête très bien à la fabrication de clapets : il résiste à l'action de l'alcool, du pétrole, des graisses et des huiles, et est suffisamment élastique.

IV. — Fibre vulcanique

L'acide sulfurique de concentration donnée n'est pas le seul agent qui transforme la cellulose en une masse amorphe : le chlorure zincique et l'oxyde de cuivre ammoniacal, en solution concentrée, agissent de la même manière. Cette propriété du chlorure zincique est mise à profit, aux Etats-Unis, depuis 1878 déjà, pour la préparation de cartons durs, imperméables à l'eau, et depuis quelques années, il existe aussi un établissement, en Allemagne, qui s'occupe de la fabrication de fibres vulcaniques. C'est la *Deutsche Vulcanfiber-Gesellschaft*, E. Ziegler et Cie, à Cassel. La fabrication de ce produit repose sur la préparation d'épais cartons obtenus par soudure de plusieurs couches de papier parcheminé, et l'on emploie le chlorure zincique de préférence à l'acide sulfurique parce que les moindres traces de ce dernier, restant entre les couches de papier, pourraient déterminer la destruction du carton Le traitement au chlorure zincique est très difficile et compliqué, surtout lorsqu'il s'agit d'obtenir des cartons mesurant jusqu'à 10 millim. d'épaisseur. On trempe du papier mince non collé dans une solution de chlorure zincique de concentration donnée, à une température déterminée. Après élimination de l'excès de réactif, la masse obtenue est soumise à l'action d'une presse appropriée, jusqu'à ce que la fibre vulcanique ait acquis l'épaisseur voulue. Elle est lavée et abandonnée, pendant plusieurs semaines, à l'action de l'air et du vent, car il semble que ces facteurs jouent un rôle prépondérant dans la transformation de la cellulose en hydrocellulose; il semble qu'ils sont indispensables pour l'obtention d'une forte épaisseur, d'une dureté suffisante et d'une grande inaltérabilité; un second lavage a lieu ensuite. On trouve, dans le commerce, deux sortes de fibres vulcaniques : la fibre flexible et la fibre dure. La première est très avantageusement employée à la préparation de clapets, de tuyaux pour conduire les liquides acides et alcalins, ainsi que les gaz; en un mot, elle remplace le caoutchouc et le cuir.

La modification dure ne se rencontre pas seulement sous forme de plaques, mais aussi sous forme de tuyaux, de barres, etc.; elle peut être sciée, forée, tournée, polie, etc.; il en existe des variétés rouges, grises et noires; c'est un des plus mauvais conducteurs de l'électricité. Depuis quelque temps, on utilise la fibre vulcanique à la fabrication de roues dentées qui permettent un travail régulier et sans bruit.

V. — Celluloïde

Le traitement de la cellulose par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant donne lieu à la formation de nitrocelluloses, point de départ de matières explosives; il n'en sera pas question ici. Mais une autre application de la cellulose nitrique est digne d'attention : son emploi à la préparation du celluloïde, corps qui se prête aux usages les plus variés. D'après le procédé imaginé par les frères Hyat, en 1877, le mélange acide tombe sous forme de fines gouttelettes, sur une feuille de papier qui se déroule lentement. La feuille, lavé jusqu'à disparition de toute trace d'acide, est desséchée, coupée, broyée, puis intimement mélangée avec du camphre. Les plaques préparées à l'aide de ce mélange commencent à se ramollir à 80°, et à 125° elles deviennent plastiques et malléables, de sorte que l'on peut leur donner toute forme désirable. Chauffé à 190°, le celluloïde perd sa transparence, et, à une température plus élevée, il se décompose, en répandant une fumée rougeâtre. Quoique l'addition de camphre ait diminué la force explosive du mélange, le celluloïde est néanmoins très inflammable, et il suffit de l'approcher d'une allumette pour produire une sorte d'explosion.

Le celluloïde est susceptible des applications les plus variées.

VI. — Pégamoïde

Il y a quelques années, des fabriques anglaises ont jeté sur le marché des produits imitant le cuir et faits à l'aide de coton, de toile et de papier. Ces produits sont imperméables à l'eau et susceptibles de recevoir le gaufrage; on peut, en outre, leur communiquer toute teinte désirable. On leur a donné le nom de pégamoïde. La surface du pégamoïde est enduite d'une matière dont la composition est tenue secrète, mais on suppose qu'elle est essentiellement constituée par du celluloïde rendu pâteux, par l'addition d'huile de ricin probablement. Tous les produits à base de pégamoïde répandent une odeur de camphre, ce qui confirme la présence de celluloïde

Parmi les principales applications du pégamoïde, on peut citer les tentes, bâches, malles, sacs de voyages, tentures, tapisseries, etc.

Un tissu pégamoïdé se gaufre mieux que le cuir, coûte moins cher et se raye beaucoup moins facilement que le maroquin.

Le papier pégamoïdé, repoussant la graisse, ne reçoit pas les encres grasses servant à l'impression, à moins qu'on ne les additionne au préalable d'une certaine quantité de siccatif et de sels. On peut encore employer le papier pégamoïdé pour la préparation d'affiches indestructibles (le soleil et la pluie sont sans action aucune sur lui), et pour la fabrication des imitations de vitraux, paravents, articles pour bureaux, ainsi que pour les reliures artistiques.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 juin. — Sur les développements en série des intégrales des équations différentielles par la méthode de Cauchy. Note de M. Picard.

— Remarques sur la formation de l'alcool et de l'acide carbonique et sur l'absorption de l'oxygène par les plantes. Note de M. Berthelot.

D'après les expériences faites sur des feuilles de coudrier et de blé, prises dans les conditions normales de leur végétation opérée au contact de l'air, c'est-à-dire avec le concours bien connu et opposé des fonctions respiratoires (oxydantes) et chlorophylliennes (réductrices), les feuilles peuvent contenir de petites quantités d'alcool, quantités voisines de quelques dix-millièmes. Il est probable que cet alcool provient des hydrates de carbone de la plante, bien qu'il puisse aussi être formé par des réactions d'une autre nature, telles que celles qui produisent un peu d'alcool méthylique dans certaines plantes. Entre le poids de l'alcool obtenu et celui de l'acide carbonique qui se dégage, il n'y a aucun rapport et la production de cet acide est, d'ailleurs, indépendante d'une oxydation, qui serait attribuable à l'oxygène des atmosphères externes ou internes de la plante, cet oxygène ayant été éliminé au bout d'une heure trente minutes. L'acide carbonique de cette période est un produit de décomposition, n'offrant aucune relation nécessaire avec l'alcool. (Ces deux éléments, acide carbonique et alcool, peuvent provenir du dédoublement de certains éthers cétoniques ou bien de composés aldéhydiques. Il serait intéressant de rechercher s'il n'existe pas des composés analogues à l'éther acétylacétique, qui produiraient, par hydratation, de l'alcool et de l'acide carbonique).

— Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire spécifique des combinaisons du camphre avec quelques aldéhydes aromatiques. Note de MM. Haller et Muller.

M. Haller, en 1891, frappé du pouvoir réfrigérant du benzylidène camphre, en soumit un spécimen à M. Gladstone, qui trouva que la réfraction moléculaire ainsi que la dispersion moléculaire des solutions de ce composé s'écartaient notablement des nombres fournis par le calcul, en prenant les modules de l'auteur pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Les indices de ce composé et de ses analogues, par rapport à la raie du sodium et aux raies α, β, γ de l'hydrogène, ont été pris à la température de $20° \pm 0,2$ avec le réfractomètre de Pulfrich. Ces indices ainsi que les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec des solutions toluéniques. La densité de ce toluène purifié au chlorure d'aluminium, ainsi que ses indices de réfraction, concordent sensiblement avec les nombres indiqués par M. Brühl. Les solutions furent préparées dans des fioles de 50 cc. les quantités pesées étant choisies de façon à obtenir des liqueurs sensiblement 1/2, 1/4 ou 1/8 normales. On facilite ainsi les comparaisons en plaçant les substances dans les mêmes conditions ; il ne faut, en effet, pas perdre de vue que, dans les expériences d'optique, le dissolvant s'introduit en parasite, dont l'élimination ne repose que sur des considérations et des calculs assez arbitraires. Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de la concentration et d'autre part on ne peut trouver la réfraction spécifique de la substance dissoute qu'en appliquant la règle des mélanges : n étant l'indice pour une raie déterminée, d la densité à la même température, on a posé pour la solution :

$$R_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} \frac{1}{d} \text{ (formule Lorenz-Lorentz).}$$

Pour le toluène :

$$R_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 1} \frac{1}{d_2},$$

et l'on en a déduit la réfraction spécifique R de la substance dissoute au moyen de l'équation $100R_1 = pR + (100 - p)R_2$, p désignant le poids de la substance dissoute dans 100 grammes de liqueur. Les densités ont été déterminées au picnomètre, à la température de 20°,0 ; elles ont été rapportées au vide et à l'eau à 4°. Enfin les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées, pour la raie α avec les modules de Brühl, pour la raie Na avec ceux de Conrady, les dispersions moléculaires avec les données de Brühl. Toutes les molécules étudiées peuvent être représentées par la formule générale $C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C = CHR \\ | \\ CO \end{array} \right.$: R désignant des radicaux renfermant le réseau benzénique, et contenant d'après les données réfractométriques trois doubles liaisons. D'après les déterminations d'indices faites par MM. Kononikoff, Brühl, etc., sur le camphre, le camphre éthyle, l'éther campho-carbonique, il semble que la molécule camphre se comporte comme un corps saturé, ce qui, du reste, est en harmonie avec ses réactions chimiques. Si on admet pour les combinaisons étudiées dans la présente note (benzylidène-camphre, pipéronal-camphre, cuminal-camphre, o. et-m-métoxybenzylidène-camphre, anisal-camphre : la formule indiquée ci-dessus, les résultats trouvés montrent qu'elles ne contiennent que quatre doubles liaisons 1 = 4. Or les réfractions moléculaires, ainsi que la dispersion moléculaire, calculées en se basant sur les données fournies par l'expérience, s'écartent notablement de celles que donne le calcul avec les modules. Comme pour les dérivés oxy-méthyléniques du camphre, si bien étudiés par M. Brühl, il faudrait donc supposer deux ou trois doubles liaisons de plus. Mais, là ne s'arrêtent pas les singularités de ces molécules : le camphre possède un pouvoir rotatoire spécifique d'environ 42°, tandis que toutes les combinaisons de ce corps avec les aldéhydes étudiées ont un pouvoir rotatoire s'approchant parfois de 500°, comme le prouvent les données expérimentales consignées dans la présente note. Il résulte donc de là, que l'addition des aldéhydes avec le camphre a pour effet, non seulement

d'augmenter les réfractions et la dispersion moléculaires, mais encore d'exalter le pouvoir rotatoire des molécules, jusqu'à les décupler.

M. TURQUAN adresse, pour le prix de statistique de la fondation Montyon, un travail « Sur les variations de la population et sur sa composition actuelle, par sexe, état civil et âge, dans chacun des départements. »

— Construction d'un miroir plan de 2 mètres de diamètre par des procédés mécaniques. Note de M. P. GAUTIER.

— Photographies stellaires avec la grande lunette de l'Observatoire de Meudon. Note de M. DESLANDRES.

Divers types d'astres, excepté le soleil, ont été photographiés. La lune a été l'objet d'un travail considérable de MM. Loewy et Puiseux. Plusieurs épreuves de Jupiter et de Saturne ont été prises soit en plaçant la plaque au foyer de la lunette, soit au foyer d'un objectif d'agrandissement grossissant deux à quatre fois. Parmi les étoiles et les amas stellaires, on a photographié l'amas des chiens de chasse, l'amas d'Hercule. Quant aux nébuleuses, la grande lunette ne peut donner que les nébuleuses fortes. La nébuleuse d'Orion a donné une belle épreuve, on a obtenu aussi quelques nébuleuses planétaires brillantes telles que celle d'Andromède, la nébuleuse du Dragon, celle du Verseau.

— Remarques sur la communication précédente, par M. JANSSEN.

— Sur la détermination de points de repère dans le spectre. Note de M. M. HAMY.

— Sur les équations indéterminées à deux et trois variables qui n'ont qu'un nombre fini de solutions en nombres entiers. Note de M. Ed. MAILLET.

— Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre à caractéristiques réelles. Note de M. J. COULON.

— Sur le calcul de la constante a des diamètres rectilignes. Note de M. MATHIAS.

— Nouvelle méthode galvanique. Note de M. FÉRY.

— Sur l'emploi du chlorate de potasse dans les explosifs à nitrate d'ammoniaque. Note de M. LE CHATELIER.

Quand on fait cristalliser une dissolution formée de chlorate de potasse et de nitrate d'ammonium, on n'obtient ni chlorate de potasse, ni chlorate d'ammonium, mais des cristaux constitués par un mélange d'isomorphe de chlorate et de nitrate de potasse et d'ammonium dans lesquels la proportion de chlorate peut varier de 0 à 100 $^0/_0$, suivant le mélange dont on est parti. La sensibilité de ces cristaux varie d'une façon continue avec leur composition et peut être réglée à volonté.

— De l'effet des basses températures sur certains aciers. Note de M. OSMOND.

Quand on ajoute, au fer, en proportions croissant progressivement, du nickel, du manganèse ou du carbone, séparément ou ensemble, les points de transformation du fer sont progressivement abaissés, pendant le refroidissement lent ou rapide par le nickel ou le manganèse, pendant le refroidissement rapide seulement (trempe) par le carbone. Quand la proportion des corps ajoutés est convenable, on obtient des aciers qui ne sont pas transformés du tout ; le fer y garde, à la température ordinaire, la même forme moléculaire, non magnétique et relativement dense, qu'il possède normalement au-dessus de 860°, mais les transformations restent possibles, du moins partiellement, à une température plus basse avec apparition du magnétisme, diminution de densité et augmentation de dureté. Tels sont les aciers qui viennent d'être étudiés : on en pourra, probablement, trouver d'autres dans les familles des aciers au chrome ou au tungstène en présence de carbone. Enfin si l'on élève plus encore la proportion des corps dénommés, il arrive un moment où l'acier n'est plus transformable, même dans l'air liquide ; à ce type appartiennent l'acier manganèse à 13 $^0/_0$ environ de M. Hadfield, certains aciers nickel-chrome, signalés par M. Guillaume. Bref, l'abaissement des points de transformation allotropique du fer apparaît comparable à l'abaissement des points de solidification des dissolvants par les corps dissous.

— Action du phosphure d'hydrogène sur le cuivre, l'oxydule de cuivre et les solutions ammoniacales des sels de cuivre. Note de M. RUBÉNOVITCH.

Le cuivre réduit réagit vers 180°-200° sur le phosphure d'hydrogène en donnant un phosphure de cuivre PCu^3, qui est un corps gris, amorphe, très soluble dans l'acide azotique et l'eau bromée. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud avec production d'anhydride sulfureux et de phosphure d'hydrogène ; il ne réduit pas le permanganate de potassium. L'oxydule de cuivre donne le même produit. Le phosphure d'hydrogène agit sur les solutions ammoniacales des chlorure, sulfate, azotate, acétate, formiate et hydrate de cuivre. La réaction est complexe, il se forme en même temps du phosphure PCu^3 et des composés oxygénés du phosphore.

— Sur les aloïnes. Note de M. LÉGER.

L'aloès du Natal fournit, après traitement à froid par l'acétone, puis à chaud par l'alcool méthylique, deux composés cristallisés : la nataloïne $C^{16}H^{18}O^7$, qui contient quatre groupes OH et donne un dérivé tétrabenzoylé, et l'homonataloïne, qui fournit aussi un dérivé tétrabenzoylé et qui a pour formule $C^{15}H^{16}O^7$.

— Sur quelques dérivés du tétraméthyldiamidodiphényléthane. Note de M. TRILLAT.

Dans une note précédente (C.R., mai 1899) ont été indiquées la préparation et les propriétés de la leucobase. $CH^3CH\langle\begin{smallmatrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{smallmatrix}$ obtenue par la condensation de l'aldéhyde acétique avec la diméthylaniline. Ce corps réagit facilement. Son chlorhydrate est une poudre blanche, cristalline, soluble dans l'alcool et l'eau ; il fond à 225° en se décomposant. Le sulfate est très hygroscopique, il fond à 188°-189°. L'analyse de ces deux sels montre que le tétraméthylamidodiphényléthane est une base monovalente. Les phosphate, oxalate, acétate, tartrate s'obtiennent par concentration d'une solution de base dans les acides correspondants. La base donne facilement des dérivés alcoylés ; le brométhylate s'obtient en chauffant pendant deux heures la base dissoute dans l'alcool méthylique avec un léger excès de bromure d'éthyle. Le rendement est presque théorique ; ce dérivé fond à 224-225° en se dissociant. L'iodéthylate

fond à 228-230° avec décomposition. Traitée en solution acétique par le brome ou l'iode avec précaution, la base donne des dérivés tribromés et triiodés peu stables. Le dérivé dinitré se prépare en dissolvant une partie de la base dans cinq parties d'acide acétique et en faisant réagir à froid l'acide azotique fumant. C'est un corps en cristaux prismatiques, fusibles à 195-196°C, insoluble dans l'eau. Réduit en solution acétique par le zinc, il donne un liquide qui s'oxyde en rouge. En présence de l'acide sulfurique, la nitration donne des dérivés polynitrés. L'acide nitreux ne produit pas de dérivé nitrosé, mais donne un corps nitre qui paraît être, d'après son point de fusion, de la p-nitrodiméthylamine.

— Etude de quelques diphénylanthrones substituées. Note de M. Tétry.

La méthoxydiphénylanthrone a été obtenue par condensation de l'anisol avec le chlorure de phényloxanthranol en présence du chlorure d'aluminium. C'est un corps cristallisé en prismes incolores fondant à 180°-181° C. On obtient de même l'éthoxydérivé au moyen du phénéthol ; il fond à 159°-160° C. La diméthyldiamidodiphénylanthrone, préparée en condensant la diméthylaniline avec le chlorure de phényloxanthranol en présence du chlorure d'aluminium, fond à 215°; on prépare de même le dérivé diéthylé avec la diéthylaniline : son point de fusion est 194°-195° C.

— Sur quelques réactions colorées des oxycelluloses. Note de M. E. Jandrier.

Les oxycelluloses donnent naissance, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique en présence d'un phénol, à des colorations variées. Ces colorations sont jaune d'or avec le phénol, violette avec l'α-naphtol, brune avec le β-naphtol, etc., etc. (Voir *Mercure Scientifique*, juillet 1899).

— Contribution à l'étude des eaux minérales. Sur la source Croizat, près du Mont-Dore. Note de M. Parmentier.

Voici la composition de cette eau minérale :

Acide carbonique libre	1,225 gramme	Magnésie	0,044 gramme
Silice	0,110 »	Potasse	0,053 »
Acide chlorhydrique	3,774 »	Soude	3,980 »
Acide arsénique	0,009 »	Lithine	0,005 »
Chaux	1,171 »		

— Sur les eaux minérales fluorées. Note de M. Parmentier.

— Modification de la respiration des végétaux à la suite des alternances de température. Note de M. W. Palladine.

— Sur la position systématique des Trichophyton et des formes voisines dans la classification des champignons. Note de M. Matruchot et Dassonville.

— Le carbonifère des Pyrénées centrales. Note de M. Caralp.

— Action coagulante du liquide de la prostate du Hérisson sur le contenu des vésicules séminales. Note de MM. Gley et Camus.

— Sur la composition minérale de l'enfant nouveau-né et la loi de Bunge. Note de M. Hugounenq.

— Lésions des centres nerveux dans l'épilepsie expérimentale d'origine absinthique. Note de M. G. Marinesco.

Séance du 12 juin. — Le jubilé de Sir G. Stokes et le centenaire de l'Institution Royale, par M. A. Cornu.

Un certain nombre de membres de l'Académie auxquels s'étaient joints d'autres savants français se sont rendus à Cambridge, Londres et Oxford. La première solennité à laquelle ils ont assisté a eu lieu à Cambridge les 1er et 2 juin, à l'occasion du Jubilé de sir Georges-Gabriel Stokes, dont on fêtait la cinquantième année de professorat à la chaire de l'Université. L'Académie des Sciences de France s'est associée à cet hommage en accordant au savant anglais qui est son correspondant la médaille Arago qu'elle réserve à ceux qui ont rendu à la science les plus éminents services. La Royal Institution of Great-Britain, fondée en 1799 par sir Benjamin Thompson comte de Rumford, fêtait les 5, 6 et 7 juin le centenaire de sa fondation. MM. Lord Raleigh et James Dewar ont rappelé les principales découvertes faites dans les Laboratoires de l'Institution royale par Thomas Young, sir Humphrey Davy, Faraday, John Tyndall. A la suite de cette séance, de nombreuses expériences ont été faites sur l'interférence des sons et sur l'hydrogène liquide. Enfin l'Université d'Oxford a convié les savants étrangers présents à Londres à visiter ses Collèges plus de cinq fois séculaires, qui renferment des richesses d'une valeur inestimable. L'université de Cambridge et celle d'Oxford ont conféré aux membres de l'Institut présents des titres de Docteur honoraire. Enfin, ce que l'on peut conclure de cette visite, c'est qu'en Angleterre on sait honorer les vrais savants. La Grande-Bretagne choisit à chaque époque les savants les plus illustres, leur donne à la fois l'indépendance et les moyens matériels sans lesquels aujourd'hui on ne saurait réaliser de grandes découvertes. Il y a là, dit M A. Cornu, un sujet de méditation et d'études. (Depuis longtemps nous soutenons cette thèse dans le *Moniteur Scientifique*, qu'il ne faut pas condamner, comme on le fait, les savants honnêtes à vivre misérablement d'une maigre retraite lorsqu'ils arrivent à l'âge où il leur est impossible de continuer leurs recherches, ou lorsque, fatigués ou malades, ils sont obligés d'abandonner tout travail. Nous nous sommes déjà élevés contre la manière dont on se conduit vis-à-vis des savants, lorsque Frémy fut mis brutalement à la retraite ; nous avons signalé la façon généreuse dont on traitait en Angleterre et en Belgique ceux qui avaient sacrifié leur existence aux progrès de la science).

— De l'inclinaison des côtes étudiée à l'aide de la radioscopie et de la radiographie à l'état sain et à l'état morbide, en particulier dans la pleurésie sans épanchements. Note de MM. Bouchard et Guilleminot.

— Observations d'étoiles filantes faites à Athènes. Note de M. Eginitis.

— Sur une extension d'un théorème de M. Mittag-Leffler. Note de M. Phragmen.

— Déformation des ondes au cours de leur propagation. Note de M. P. Vieille.

— Sur l'équation du mouvement des automobiles. Note de M. Blondel.

— Epreuves des instruments destinés aux expériences sur la décimalisation des angles. Note de M. Caspari.

— Sur la dilatation des alliages métalliques. Note de M. Le Chatelier.

Les alliages cuivre et antimoine possèdent, au point de fusion, un maximum de dilatation très supérieur à la dilatation du cuivre seul et de la combinaison définie. Ce fait prouve que l'alliage ne peut pas être constitué par la juxtaposition de cristaux de cuivre et de la combinaison $SbCu^2$. Ce ne peut être qu'une solution solide. Pour les alliages de cuivre et d'aluminium, la combinaison $Al.Cu^3$ ne donne lieu à aucune anomalie, ni dans la courbe de solubilité, ni dans celle de dilatation. La combinaison Al Cu présente un point de fusion maximum, correspondant à une proportion de cuivre de 30 °/₀ différente de celle de la combinaison définie (33 °/₀). La courbe de dilatation présente, entre ces deux teneurs, une montée extrêmement rapide qui semble indiquer également, dans ce cas, l'existence d'une solution solide.

— Mesure directe de la pression osmotique de solutions étendues de chlorure de sodium. Note de M. Ponsot.

La pression osmotique des solutions très diluées de chlorure de sodium a été mesurée en employant la méthode qui avait servi pour les solutions de sucre de canne (C.R., 29 novembre 1897). Le nombre trouvé est compris entre 1,76 et 1,81. Pickering a trouvé pour des abaissements du point de congélation allant de 0°,01 à 0°,0366.

1,75, 1,75, 1,81. 1,86, 1,77 et 1,84.

M. Raoult a, de son côté, trouvé 2 à la limite.

— Rayons émis par une pointe électrisée. Note de M. Leduc.

— Chaleur d'oxydation du sodium. Note de M. de Forcrand.

La chaleur de formation de Na^2O est

$$Na^2 \text{ solide} + O \text{ gaz} = Na^2O \text{ solide} + 90{,}985 \text{ cal.}$$

Ce nombre peut être considéré comme exact à un centième près environ.

— Sur le dosage de l'hydrogène phosphoré dans les mélanges gazeux. Note de M. Riban.

Dans une communication récente sur le dosage du phosphure d'hydrogène dans les mélanges gazeux (C.R. t. XXVIII, p. 1322). M. Joannis, après avoir rappelé que ce dosage peut s'effectuer en absorbant le gaz soit par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, soit par une dissolution de sulfate de cuivre, estime que l'on préfère d'ordinaire ce dernier procédé parce que le chlorure cuivreux attaque le mercure. M. Riban estime qu'il y a là une erreur qu'il ne faut pas laisser s'accréditer, car il considère que le procédé qu'il a indiqué il y a dix ans et dont il a prouvé toute la rigueur, comme bien supérieur à celui plus ancien, qui consiste dans l'absorption par le sulfate de cuivre. D'abord le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, tel qu'on doit l'employer en analyse c'est-à-dire incolore n'attaque pas le mercure. Il peut séjourner, dans les cloches ou pipettes à gaz des journées entières sans que la pureté des ménisques mercuriels soit altérée. C'est le chlorure cuivreux altéré, bruni par l'air, transformé en chlorure intermédiaire et tel qu'on ne doit jamais l'employer en analyse qui attaque légèrement le mercure avec retour à l'état cuivreux et formation de calomel. Le chlorure cuivreux ainsi coloré, se décolore en quelques instants lorsqu'on l'agite avec un globule de mercure ; la solution ainsi obtenue absolument incolore absorbe alors rapidement l'hydrogène phosphoré (jusqu'à plus de cent fois son volume) en restant absolument limpide, incolore, sans trace de dépôt ou d'altération des surfaces mercurielles ; conditions qui se prêtent à la séparation rigoureuse du liquide absorbant d'avec le résidu gazeux à mesurer. Avec le sulfate de cuivre en solution il se forme au contraire un magma non floconneux de phosphure de cuivre insoluble dont il devient difficile de séparer avec exactitude le résidu gazeux à mesurer.

Action de l'iode sur les alcalis Note de M. Péchard.

Quand on dissout de l'iode dans la potasse ou dans la soude en excès, on obtient, comme l'a démontré Schœbein, une dissolution jaunâtre d'odeur safranée. et ayant les propriétés oxydantes. L'ensemble de ces faits conduisit à faire admettre l'existence d'hypoiodites analogues aux hypochlorites. Les phénomènes thermiques confirment cette manière de voir. La présente note montre qu'il y a bien production d'un hypoiodite, mais encore, elle montre que l'on peut déterminer la proportion de ce sel qui a pris naissance. Quand on mélange de la soude à de l'iode en solution dans l'iodure de sodium, on peut considérer que l'iode se divise en trois parties I^1, I^2, I^3.

I^1 correspond à l'équation :

$$I + NaOH = \frac{1}{2}IONa + \frac{1}{2}NaI + \frac{1}{2}H^2O.$$

I^2 à la réaction :

$$I + NaOH = \frac{1}{6}IO^3Na + \frac{5}{6}NaI + \frac{1}{2}H^2O.$$

I^3 représente l'iode libre ; la liqueur franchement alcaline bleuit l'empois d'amidon. La présence de l'iode libre résulte de l'action de l'hypoiodite sur l'iodure. Il se produit donc un équilibre entre l'iode, la soude, l'hypoiodite et l'iodure ; l'iodate formé n'intervient pas, il peut être considéré comme résultant de la décomposition de l'hypoiodite. On peut déterminer les poids de l'iode existant sous différentes formes. 1° On mesure le pouvoir oxydant par le sulfate ferreux, on a l'iode et l'hypoiodite : on dose l'iode total en neutralisant par HCl et titrant avec hyposulfite ; enfin on ajoute a un volume connu de la liqueur de l'hyposulfite qui produit du tétrathionate par l'action de l'iode et du sulfate par l'action de l'hypoiodite ; dans la liqueur on dose l'iodate.

Lorsque la quantité de soude augmente pour la même proportion d'iode, ce dernier à l'état libre diminue. La quantité d'hypoiodite est à peu près proportionnelle à celle de la soude, elle augmente lentement, et le poids d'iodate formé passe par un maximum correspondant à I + 2NaOH.

Si la température augmente l'iode libre ne varie pas sensiblement, l'hypoiodite diminue et l'iodate augmente. Le temps influe aussi sur l'équilibre de la solution, l'iode libre diminue ainsi que l'hypoiodite, et il y a augmentation de l'iodate.

— Action de l'eau sur l'iodomercurate d'ammoniaque et sur l'iodomercurate de potasse. Note de M. François.

La décomposition des iodomercurates de potassium et d'ammonium par un grand excès d'eau donne de l'iodure mercurique précipité et des iodures de potassium et d'ammonium. Mais ces derniers iodures ont un pouvoir dissolvant considérable sur l'iodure mercurique; ils l'exercent et s'en saturent pour la température de l'expérience.

— Sur le cuivre réduit à basse température. Note de M. Colson.

Les métaux à l'état naissant se polymérisent facilement sous l'influence d'une forte pression ou d'une température élevée, cette transformation se manifeste par un vif dégagement de chaleur, que M. Guntz a mesuré pour plusieurs métaux. Cependant les réactions particulières constatées sur des corps à l'état naissant, c'est-à-dire préparés à basse température, sont parfois imputables à l'état de division du métal. C'est ce qui a lieu pour le cuivre préparé au-dessous de 200°. On prépare ce cuivre en réduisant par l'hydrogène sec de l'oxyde de cuivre chauffé à 175°, mais on peut chauffer à 280° sans altérer les propriétés du cuivre réduit pourvu que la réaction n'échauffe pas le métal au point de le rougir; pourvu que la température du métal ne dépasse pas 280° il prend feu au contact du brome sec; il conserve cette propriété quand on le refroidit à — 21° dans CH^3Cl, quand on le laisse séjourner dans le vide de Crookes ou dans l'air sec, mais il la perd dans l'air humide. Pour être certain que cette propriété n'est due à un peu d'oxygène ou d'hydrogène retenus par le métal, l'oxyde a été réduit à 230° par l'oxyde de carbone; il ne retenait pas de produits carbonés. Le cuivre ainsi obtenu présentait les mêmes propriétés que le précédent.

Le métal préparé comme nous venons de le dire ne donne pas de protoxyde d'azote avec l'acide nitrique comme le cuivre électrolytique de Schützenberger; il agit plus énergiquement et plus rapidement que la limaille de cuivre. Enfin, par sa densité, ses propriétés magnétiques et chimiques, le cuivre obtenu à 200° paraît identique avec le cuivre ordinaire et sans action sur le brome. Si on le martèle de nouveau à obtenir un bloc, il absorbe le brome mais sans prendre feu; il a donc suffi de diminuer la porosité du métal pour lui faire perdre ses propriétés exceptionnelles et détruire l'apparence allotropique. Dans la réduction habituelle de l'oxyde de cuivre, l'incandescence qui l'accompagne produit vraisemblablement une agglomération des particules et agit comme le martelage.

— Sur les anhydrides mixtes de l'acide formique. Note de M. Béhal.

Le mélange d'acide formique et d'anhydride acétique donne un anhydride mixte qui est un liquide mobile provoquant le larmoiement. Il ne cristallise pas lorsqu'on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle; il bout à 29° sous 17 millimètres. Il distille entre 115° et 120° C sous la pression ordinaire, mais en s'altérant; cependant, ce produit, passé à la distillation, possède encore les réactions de l'anhydride mixte qui est décomposé à froid par l'acétate de sodium fondu, et par les bases tertiaires; quinoléine, pyridine, diméthylaniline, avec dégagement d'oxyde de carbone. Cet anhydre mixte fournit des éthers formiques avec les alcools, mais pas d'éthers acétiques.

— Contribution à l'étude du lierre, préparation de l'hédérine. Note de M. Houdas.

L'hédérine déjà isolée correspond à la formule $C^{64}H^{14}O^{20}$; elle cristallise en aiguilles se dissolvant dans l'alcool et l'acétone, elle fond vers 248° et dévie à droite le plan de la lumière polarisée. A + 22° en solution alcoolique, elle donne $\alpha_D = 16°,27$. Hydrolysée par les acides étendus, elle donne l'hédéridine qui est cristallisée en prismes rhomboïdaux, fusibles à 324°; en même temps prennent naissance deux sucres, l'hédérose, fusible à 155° et dextrogyre $\alpha_D = + 102°,66$ à + 22° et la rhamnose, fondant à 93°, $\alpha_D = + 9°,4$.

— Sur la forme Oospora (streptothrix) du microsporon du cheval. Note de M. Bodin.

— Sur un gîte de magnétite en relation avec le granit de Quérigut (Ariège). Note de M. Lacroix.

— Sur la présence de l'iode dans les eaux minérales de Royat. Note de M. Duboin.

La présence de l'iode dans les eaux de Royat a été signalée en 1856 par E. B. Gonod; l'année suivante Lefort reprit cette étude et ajoutait 4 à 5 grammes, par litre d'eau, de potasse caustique avant l'évaporation. En opérant ainsi, ce chimiste reconnut sans peine l'existence du brome et de l'iode dans les quatre sources de Royat et Chamalières. L'eau de la source Eugénie qui fait l'objet de la présente note a été soumise à la méthode de recherche de l'iode dans l'eau de mer indiquée par M. A. Gautier. En opérant ainsi on n'a pas trouvé d'iode. Mais, si on fond le résidu de l'évaporation de 4 litres 500 d'eau avec de la potasse pure au creuset de nickel, on trouve 0,04 milligr. d'iode par litre. Il résulte donc de là que l'iode existe dans cette source et dans l'eau de Royat à l'état de combinaison organique.

— Carte bathymétrique de l'Archipel des Açores. Note de M. Thoulet. L'auteur a cherché à tracer une carte bathymétrique de l'Archipel des Açores, donnant une idée de la configuration du sol sous-marin. Une pareille carte présente une grande utilité non seulement au point de vue de la profondeur des eaux, mais aussi par le relief du sol sous-marin, qui joue un rôle important théoriquement et pratiquement dans l'économie des courants pour la navigation sus ou sous-marine, pour les nombreux problèmes se rattachant à la distribution des espèces animales et dont la pêche est un cas particulier et enfin pour la pose des câbles sous-marins dont l'intérêt grandirait encore en cas de guerre.

— Oscillations nerveuses à la suite des excitations unipolaires; méthode pour la mesure de leur vitesse de propagation. Note de M. Charpentier.

— Lierre et hédérine. Etude physiologique et toxicologique. Note de M. Joanin. De tout temps le lierre a été considéré comme une plante suspecte et dangereuse. L'auteur a surtout étudié l'hédérine

préparée par M. Houdas (voir plus haut). Voici les résultats auxquels il est arrivé : quel que soit le mode d'administration employé, les phénomènes d'intoxication déterminés par le glucoside du lierre restent constants. Les symptômes sont : abattement, frissons, hypothermie souvent très accentuée, météorisme, diarrhée, parfois sanguines et violentes, coma, mort (cobayes et lapins). Les lésions trouvées à l'autopsie sont : congestion très vive des organes sous-diaphragmatiques, érosions sanguines et tuméfaction de la muqueuse intestinale, poumons œdémateux et légèrement congestionnés. Par injection stomacale, l'hédérine produit chez les chiens des vomissements abondants, et l'effet purgatif est très prononcé. L'hédérine peut donc être considérée au point de vue pharmacodynamique comme un cinéto-cathartique. Le lierre en nature produit des effets analogues et purgatifs, accompagnés d'ébriété, d'excitation, de secousses convulsives. Les lésions relevées à l'autopsie sont : inflammation plus ou moins vive des voies digestives, engouement des poumons et des méninges.

— Nouvelles recherches sur les fonctions diastasiques des plantes indigofères. Note de M. Bréaudat. Dans un précédent travail (C. R. 14 novembre 1898), l'auteur a montré que la production de l'indigo au sein des liquides de macération des plantes indigofères était due à l'évolution de phénomènes chimiques et non physiologiques. Le suc des *Indigofera* contient deux diastases, l'une hydrolisante, capable de dédoubler l'indican, et l'autre oxydante, qui manifeste surtout son action en présence de chaux, soude et potasse. Cependant de nouvelles recherches prouvent que d'autres bases telles que l'ammoniaque, la baryte, la magnésie, les carbonates alcalin ou alcalino-terreux dissous ou mis en suspension dans l'eau distillée favorisaient aussi l'action de l'oxydase, et que les acides et les sels neutres ne permettent pas la production de l'indigo. Toutefois l'expérience démontre que la présence des alcalis ou substances alcalines indiquées n'est pas indispensable, que l'oxydation peut très bien avoir lieu sans elles, mais qu'elles l'activent.

— Sur un champignon parasite du cancer. Note de M. Chevalier.

— MM. Haan et Hérubel adressent une note ayant pour titre : « Etude expérimentale de la biologie comparée du protoplasma animal et végétal.

Séance du 19 juin. — Sur une classe de surfaces isothermiques liées à la déformation des surfaces du second degré. Note de M. Darboux.

— Sur la détermination des intégrales des équations aux dérivées partielles du second ordre par leur valeur sur un contour fermé. Note de M. E. Picard.

— Les arrosages tardifs de la vigne. Note de M. Muntz.

Souvent, vers la fin d'un été très sec, on constate que le développement des grains de raisin n'est pas normal, que leur volume n'augmente plus et qu'on doit, par suite, s'attendre à de faibles rendements. Les vins obtenus dans ces conditions sont, généralement, plus généreux et ont une valeur marchande plus grande. Mais de pareilles années sont peu favorables, l'augmentation du prix des vins ne compense pas la réduction de quantité. Si quelques pluies étaient survenues avant la vendange, la situation eût été bien améliorée et l'ont eût obtenu une récolte plus abondante. Aussi, ces pluies sont-elles attendues avec impatience et, lorsqu'on désespère de les voir arriver en temps utile, se résigne-t-on, dans certaines propriétés, à faire l'arrosage artificiel, malgré les frais qu'entraîne cette opération, lorsque l'eau doit être amenée à la vigne à l'aide de machines, et souvent prise à une assez grande distance et à un niveau très inférieur. Lorsque la disposition topographique permet de faire un arrosage naturel, on n'attend pas le moment où la vigne souffre de la sécheresse, car cet arrosage est peu coûteux et exerce toujours une influence heureuse sur la production. Mais quand les vignes sont situées en coteau, ce qui est le plus souvent le cas, l'eau ne peut être amenée que par des moyens mécaniques et arrive alors à un prix de revient élevé. On peut se demander si, dans ces conditions, l'augmentation de la récolte compense les frais d'arrosage et la différence de valeur du vin obtenu. La question des arrosages tardifs a été étudiée en Roussillon, dans un grand vignoble situé à Aspres, c'est-à-dire en coteau et en dehors de la région irrigable. Les expériences ont eu lieu, du 25 juillet au 26 août 1898, au moment où se faisaient ressentir les effets d'une forte sécheresse qui durait depuis le commencement de juillet. Les vignes ont reçu, distribuée par des rigoles, 2200 mètres cubes d'eau par hectare, ce qui correspond à 220 mm. de pluie. Cette quantité importante de liquide a été bue entièrement par la terre et il n'y a pas eu entraînement par lavage d'éléments fertilisants.

L'effet de l'humectation du sol s'est fait ressentir au bout de quelques heures ; les feuilles s'étaient redressées et avaient repris une belle couleur verte. Peu de jours après, l'augmentation de volume des grains de raisin était visible ; elle a continué à se produire jusqu'au moment de la vendange. L'arrosage avait donc gonflé les grains et, par suite, influé sur le rendement. L'augmentation a été comprise en moyenne entre 25 et 30 % et s'est élevée jusqu'à plus de 45 %. Le moût de raisin de vignes arrosées est moins chargé de sucre, plus riche en eau, mais la diminution de la matière sucrée est loin de correspondre à l'augmentation du poids des raisins. Les acides végétaux ont augmenté dans une forte proportion. En se plaçant au point de vue économique, l'arrosage occasionne des frais assez considérables ; or, ces frais sont-ils compensés par l'augmentation de récolte, malgré l'abaissement de teneur alcoolique du vin, la richesse saccharine du moût ayant diminué ? Le calcul prouve que la recette supplémentaire ayant été de 200 à 250 francs par hectare, pour une dépense d'environ 60 francs, l'arrosage tardif, pratiqué en 1898, a produit un bénéfice notable.

— Note sur la toxicité urinaire chez les enfants et dans l'appendicite en particulier. Note de MM. Lannelongue et Gaillard.

Chez l'enfant normal, la toxicité urinaire est inférieure à celle de l'adulte. Une urotoxie équivaut à un nombre de centimètres cubes variant entre 75 centimètres cubes et 115 centimètres cubes ; elle est de 102 centimètres cubes en moyenne ; la moyenne du coefficient urotoxique est de 0,533 cc. Les urines de l'enfant atteint d'appendicite aiguë sont beaucoup plus toxiques que les urines normales ; la valeur de l'urotoxie varie de 19 à 50, moyenne 32, c'est-à-dire trois fois plus forte que chez un sujet sain.

— Force électromotrice produite dans une flamme par l'action magnétique. Note de M. Blondlot.

Si l'on introduit les deux extrémités de deux fils de platine attachés aux bornes d'un électromètre capillaire, dans les bords latéraux d'une flamme de gaz en forme d'éventail, en deux points symétriques, on observe, en raison de cette symétrie même, que l'électromètre reste au zéro, sauf, toutefois, un faible mouvement oscillatoire du mercure, dû à des variations de température résultant de l'agitation inévitable de la flamme. On répète l'expérience en plaçant, cette fois, la flamme entre les pièces polaires d'un électro-aimant de Rhumkorff ; ces pièces polaires sont formées de deux larges plateaux parallèles, distants de 3 centimètres environ et dans l'intervalle desquels règne un champ magnétique sensiblement uniforme. Le plan de la flamme étant disposé parallèlement aux surfaces polaires, les lignes de force magnétiques traversent normalement ce plan. Tant que l'électro-aimant n'est pas excité, l'électromètre n'indique que les faibles oscillations mentionnées plus haut ; mais, si l'on fait passer le courant, aussitôt le mercure de l'électromètre est dévié dans un sens déterminé, puis disparaît du champ du microscope ; si l'on renverse le courant, la déviation a lieu en sens inverse. La flamme est donc le siège d'une force électro-motrice de l'un de ses bords latéraux à l'autre ; le sens de cette force électro-motrice est, d'après l'observation, donnée par la règle suivante : Un personnage étant couché horizontalement sur le flanc droit, le long de la flamme et regardant le pôle austral de l'aimant, la force électro-motrice est dirigée de ses pieds vers sa tête. Ce phénomène est dû à ce que les gaz chauds étant animés d'un mouvement continu d'ascension, il se produit, d'après les lois d'induction électro-magnétique, une force électro-motrice proportionnelle à la fois à la force du champ et à la vitesse de translation ; cette force électro-motrice est dirigée suivant la largeur de la flamme.

— Influence de la voie d'introduction sur le développement des effets thérapeutiques du sérum antidiphtéritique. Note de M. Arloing.

Après l'introduction simultanée de la toxine diphtéritique et du sérum antidiphtéritique dans l'organisme, l'action neutralisante du sérum est plus ou moins complète, suivant le mode choisi pour l'administration de ce dernier. La présente note a pour effet d'examiner ce qui se produit quand, au lieu d'opposer le sérum à la toxine immédiatement après l'introduction de cette dernière, on laisse s'écouler un temps plus ou moins long, de manière à simuler plus exactement un traitement curatif. Les expériences ont été faites sur le chien et le cobaye ; le chien est l'animal qui convient le mieux à ce genre de recherches. On peut conclure, des résultats trouvés, que : 1° Le sérum antidiphtéritique exerce une action thérapeutique qui dépend, en partie, de la voie choisie pour l'introduire dans l'organisme ; 2° Chez le chien, la voie sanguine est supérieure à ce point de vue à la voie conjonctive ; chez le cobaye, la voie conjonctive est supérieure à la voie péritonéale. Quand le sérum est injecté douze heures après la toxine, quelle que soit la voie adoptée pour son introduction, tous les chiens meurent. Chez les cobayes, le sérum injecté soit dans le péritoine, soit dans le tissu conjonctif sous-cutané, est incapable, quel que soit le mode d'injection, de sauver un seul animal après la quatrième heure.

— M. le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la *Correspondance* : 1° Un ouvrage de M. Stanislas Meunier, intitulé : « La géologie expérimentale » ; 2° Un ouvrage de Mᵉ Prestwich, intitulé : « Life and Letters of sir Joseph Prestwich, written and edited by his wife ».

— Observations de l'éclipse partielle de soleil du 7 juin 1899, faites à l'Observatoire de Bordeaux, par MM. Féraud, Doublet, Eschangon et Courty.

A l'époque du premier contact, le soleil se trouvait caché par un épais nuage et la sortie de la lune a pu seule être observée. Les résultats obtenus sont les suivants :

Instruments	Grossissement	Deuxième contact (T. M. B.)	Observatenrs
Equatorial de 8 pouces d'ouverture	144	$17^h\ 40^m\ 39^s,0$	Féraud
Equatorial de 7 pouces (diaphragmé) . . .	104	$17^h\ 30^m\ 44^s,8$	Courty
Télescope de 10 cm. d'ouverture	»	$17^h\ 30^m\ 38^s,7$	Eschangon
Chercheur de 10 cm. d'ouverture.	85	$17^h\ 30^m\ 27^s,5$	Doublet

Les différences observées entre les nombres trouvés s'expliquent, en partie, par la nature différente des instruments employés et la difficulté d'observer les contacts lorsqu'une partie minime du soleil est seule éclipsée.

— Sur quelques surfaces non réglées applicables sur le plan. Note de M. Lebesgue.

— Sur le calcul des intégrales des équations différentielles par la méthode de Cauchy-Lipchitz. Note de M. P. Painlevé.

— Comparaison des vitesses de propagation des ondes électromagnétiques dans l'air et le long des fils. Note de M. Gutton.

Les expériences de MM. Sarazin et de la Rive ont établi que les ondes électromagnétiques se propagent dans l'air, le long des fils, avec la même vitesse. En utilisant la grande sensibilité des tubes Branly, on arrive au même résultat, ce qui confirme les recherches de MM. Sarrazin et de la Rive.

— Actions électrolytiques observées dans le voisinage d'un tube de Crookes. Note de MM. Bordier et Salvador.

Des phénomènes électrolytiques prennent naissance dans un électrolyte dont les électrodes sont situées dans le voisinage d'une ampoule de Crookes en activité. La polarisation des électrodes n'est pas due à l'action des rayons X, mais à la décharge obscure dérivée à partir de l'anode et de la cathode de l'ampoule ; celle-ci équivaut à un courant constant de haute pression, mais de faible intensité, qui se formerait à travers l'électrolyte voisin.

— Sur les aciers à aimants. Note de M. Osmond.

La condition suffisante et nécessaire pour qu'un acier fondu puisse fournir un aimant permanent utilisable est que les points de transformation en soient amenés ou placés au-dessus de 350° environ et au-dessus de la température la plus basse à laquelle le métal sera soumis. Cette condition peut être réalisée de deux manières : 1° par la trempe pour les aciers à base de carbone ; 2° par l'addition, en proportions convenables, de certains corps étrangers Mn, Ni, Cr, Tu) qui, par eux-mêmes, ou par leur action sur le carbone, abaissent suffisamment, pendant le refroidissement lent à partir d'une température suffisante, les points de transformation du fer. Les aciers à aimants de la première espèce, qui doivent leurs propriétés à la trempe, ont déjà été longuement étudiés ; les aciers de la seconde ont été moins étudiés. A cette catégorie appartiennent tous les aciers qui prennent des proprités analogues à celles des aciers trempés et que, pour cette raison, on appelle en anglais *self-hardening* et qu'on pourrait désigner en français sous le nom de *quasi-trempés*. Comme les aciers trempés, les aciers quasi-trempés possèdent, en général, un état doux et un état dur ; ils prennent leur état dur quand on les laisse refroidir à partir d'une température supérieure à leurs points de transformation pendant le chauffage, et on les adoucit en les faisant revenir au-dessous de ces points de transformation. Les échantillons examinés avaient respectivement la composition suivante :

	C	Mn	Ni	Poids	Longueur
1.	0,23	0,93	15,48	10.670 gr.	36,7 mm.
2.	0,19	0,93	19,64	11.285	38,5
3.	0,16	1,00	24,51	12,345	37,6
4.	0,45	4,00	»	11,135	39,2
5.	0,32	5,67		11,754	39,2
6.	0,46	7,80		11,616	39,6

Chacun de ces échantillons a été ramené à l'état dur par recuit au-dessus des points de transformation et refroidissement à la température convenable, puis soumis à une série de revenus à des températures croissantes. Après chaque opération et retour à la température ordinaire, la barrette est tâtée à la lime, aimantée sur un électro-aimant, traversé par un courant de 5,5 amp. et présentée, en position constante, devant un magnétomètre à réflexion. Comme terme de comparaison, une barrette similaire en acier de qualité usuelle pour aimants :

0,71 C. ; 0,73 Mn, 3,47 Tu ; poids = 11,612, longueur = 39,5 mm.

trempée au rouge cerise dans l'eau, a donné une déviation de 197,1 mn., réduite à 191,0 mn. après 15 minutes.

Parmi les nouveaux aciers étudiés, plusieurs se rapprochent de ce type et un d'eux le dépasse, du moins dans les conditions des essais.

Les aciers au nickel et l'acier à 4 de manganèse présentent un minimum de magnétisme rémanent qui coïncide pratiquement avec le minimum de dureté. Pour un de ces métaux, la formule de préparation sera donc la suivante : 1° Faire revenir, après forgeage, un peu au-dessous des points de transformation ; 2° ajuster ; 3° recuire juste au-dessus des points de transformation pour obtenir le maximum d'intensité magnétique ; 4° faire revenir vers 100° pour rendre l'aimantation plus stable L'acier à 5,67 de Mn présente cette particularité que le minimum d'intensité magnétique est peu marqué : à l'état doux, cet acier donne encore des aimants passables. L'acier à 7,80 de Mn, refroidi deux fois dans l'air liquide et, revenu au rouge très sombre après chaque refroidissement, fournit des aimants remarquables, mais on ne peut pas l'adoucir notablement. L'intérêt de ces aciers quasi-trempés pour la fabrication des aimants tient à cette double circonstance que la trempe est évitée et que les propriétés magnétiques sont constantes dans toute la masse.

— Recherches sur les vapeurs qu'émettent les deux variétés d'iodure mercurique. Note de M Gernez. L'iodure mercurique, comme on le sait, a deux formes cristallines distinctes : l'une quadratique rouge, stable aux basses températures ; l'autre orthorhombique jaune, stable aux températures élevées. Les cristaux jaunes deviennent rouges avec dégagement de chaleur (de 3 calories pour un poids HgI^2), d'après M. Berthelot. Qu'advient-il de ces cristaux quand ils se volatilisent ? D'après les recherches de Frankenheim, qui chauffait sur une plaque de verre les deux variétés jaune et rouge, à une température inférieure à celle où les cristaux rouges seraient devenus jaunes, et recevait les vapeurs émises par les cristaux sur une lame de verre très voisine de la première, les deux variétés de cristaux conservaient leur individualité, c'est-à-dire qu'il se déposait les deux espèces de cristaux. On avait conclu de cette expérience que toutes les deux gardaient, en se condensant, leur forme cristalline primitive. Cette conclusion est-elle admissible ? L'iodure de mercure fond vers 254° et bout sous la pression atmosphérique entre 340 et 360° C., il a une tension de vapeur très faible vers 150° C. Sa vaporisation dans l'air est excessivement lente, mais elle est incomparablement plus rapide dans le vide.

Si on chauffe des cristaux à une température où la forme jaune est stable et qu'on amène le tube froid, sur lequel on reçoit les vapeurs, à une température supérieure à celle où les cristaux jaunes peuvent se produire, il ne se condense que des cristaux jaunes. Si les vapeurs émises par les cristaux jaunes sont reçues sur un corps assez froid pour que les cristaux rouges y persistent, il se produit encore des cristaux jaunes, même quand la température du corps froid n'est que de 15° C. Lorsqu'on volatilise au contraire, des cristaux rouges, on n'obtient que des cristaux jaunes orthorhombiques, si la température de chauffe est de 116°,5, même quand cette température n'est que 110°-100°-80°, la température du tube chaud froid ayant varié de 80° à 24°. On peut donc conclure de là que la vapeur émise par l'iodure de mercure rouge à toutes températures, depuis celle où sa transformation en iodure jaune est

possible, jusqu'à 25°, dépose spontanément et uniquement des cristaux jaunes de la forme qui n'est stable qu'aux températures élevées. Cependant, si, avant de recevoir les vapeurs sur le tube froid, on exerce une légère friction sur une moitié de sa surface avec des cristaux rouges et sur l'autre moitié avec des cristaux jaunes, on voit se produire des cristaux rouges sur la partie frottée avec des cristaux rouges et des cristaux jaunes sur l'autre partie portant des parcelles de cristaux jaunes déposées par la friction. Il résulte, de cette dernière expérience, que la forme des cristaux qui prennent naissance par condensation des vapeurs de biiodure de mercure dépend de l'amorce cristalline qu'elles rencontrent.

— Remarques sur les oxydes de sodium et sur la fonction chimique de l'eau comparée à celle de l'hydrogène sulfuré. Note de M. de Forcrand.

Pour le premier atome d'hydrogène de l'eau remplacé par le sodium on a :

$$H^2O \text{ sol.} + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz} + NaOH \text{ sol.} = +101{,}62 - 70{,}43 = +31{,}19 \text{ cal.}$$

et pour le second :

$$NaOH \text{ sol.} = H \text{ gaz} + Na^2 \text{ sol.} = +89{,}985 - 101{,}62 = -11{,}685.$$

La différence entre les deux nombres est de + 42,875 cal. Elle est énorme. D'autre part, les données connues, pour la plupart empruntées à M. Sabatier, permettent de calculer les mêmes réactions pour H^2S.

$$H^2S + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz} + NaSH \text{ sol.} \quad \dots\dots\dots \quad +44{,}45 \text{ cal.}$$
$$NaSH \text{ sol.} + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz} + Na^2S \text{ sol.} \quad \dots\dots\dots \quad +31{,}80 \text{ cal.}$$

Ici la différence n'est plus que de + 12,65. La moyenne serait + 38,12, c'est-à-dire la valeur même de la fonction phénolique. En présence de ces deux différences : + 42,875 et + 12,65, on ne peut éviter de remarquer que la constitution de l'eau ne saurait être la même que celle de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier se comporte comme un véritable diphénol, thermiquement parlant ; sa formule doit être $S\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$. L'eau n'a pas une constitution symétrique, la différence est trop énorme pour admettre plus d'un hydrogène acide, sa formule est bien H — HO (On peut considérer l'eau comme l'homologue inférieur de l'alcool méthylique $H^2O = CH^3OH - CH^2$).

— Sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques. Note de M. Boudouard.

L'auteur a déjà indiqué les résultats auxquels il était arrivé en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques aux températures de 445° et 650° C. ; il a continué ses études à 800° C. Il a remplacé le tube en verre qu'il avait employé par un tube en porcelaine. L'expérience démontre que la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est fonction du temps ; la quantité de CO^2 formé croît d'une façon régulière ; mais, comme à 650° C. la décomposition de l'oxyde de carbone est limitée, les expériences montrent que la réaction s'arrête lorsque le mélange gazeux contient 7 % de CO^2 et 93 de CO. De plus, la vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650° C. ; tandis que, à 650°, il fallait chauffer pendant 6 heures pour atteindre la limite, il suffit de chauffer pendant 2 heures à 800° C.

— Sur la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon. Note de M. Boudouard.

Dans une communication, ont été publiés les résultats obtenus en étudiant la réaction $CO^2 + C = 2CO$ à la température 650° C. Les expériences ont été reprises à 800° C. avec des morceaux de charbon de la grosseur d'une noisette et en employant un tube en porcelaine ; elles ont été répétées avec des morceaux de charbon plus petits (2 millimètres à 5 millimètres environ de côté) ; les résultats sont sensiblement les mêmes avec le charbon de bois et le coke ; avec le charbon des cornues il y a augmentation de la vitesse de réaction, mais on n'atteint pas encore la limite obtenue avec le charbon de bois et le charbon de coke, du moins après des temps de chauffe n'ayant pas dépassé 9 heures. Les résultats obtenus montrent que, dans les différents cas, l'allure du phénomène est la même ; il n'y a de différence que dans la vitesse de réaction. La décomposition de l'acide carbonique n'est pas totale. Mais comme à 650° C. la limite à laquelle on arrive à 800° C. est la même que celle trouvée en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone (93 % de CO et 7 de CO), la proportion d'acide carbonique restant diminuant de plus en plus, à mesure que la température s'élève. On a, dans la détermination des produits formés, substitué la méthode pondérale à la méthode volumétrique. On a trouvé ainsi qu'à la température de 925° C. il restait encore, dans le mélange gazeux résultant de l'action de CO^2 sur le charbon, une proportion de 4 % de CO^2.

— Sur un homologue inférieur de l'acide citrique. Note de M. A. Durand.

On prépare d'abord le composé sodé de l'éther oxalacétique

$$\begin{array}{l} CO^2 - C^2H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(Na)CO^2C^2H^5 \end{array}$$

en suivant la méthode de Wislicénus. L'éther oxalacétique obtenu en partant de 4 grammes de sodium est dissous dans l'éther absolu et additionné de 9 grammes de cyanure de potassium et 15 grammes d'acide chlorhydrique pur. Au bout de 24 heures, on chauffe pour chasser l'éther. Le résidu est constitué par la cyanhydrine :

$$\begin{array}{l} CO^2 - C^2H^5 \\ | \\ C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CAz\end{smallmatrix} \\ | \\ CH^2 - CO^2 - C^2H^5 \end{array}$$

Au bout de quelques heures, on laisse refroidir, on se débarrasse du chlorure d'ammonium. Le liquide est chauffé pour chasser l'excès de sel, on neutralise par la potasse, puis on traite par l'acétate de plomb ; le précipité est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré. On filtre, on concentre au bain-marie. On broie finement avec du sable fin et l'on épuise à l'éther. La solution éthérée fournit, par évaporation

au-dessus de l'acide sulfurique, un sirop clair, fortement acide et dont le goût rappelle beaucoup celui de l'acide citrique. Il ne précipite pas par l'eau de chaux : en neutralisant avec cette dernière, on obtient, au bout de quelques jours, des cristaux blancs brillants, d'aspect mamelonné. L'acide répond à la formule :

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}$$

Le sel de chaux cristallise avec 5 1/2 molécules d'eau. Le sel de zinc se dépose sous forme d'une poudre blanche.

En appliquant cette méthode aux acides acétoniques, on pourrait obtenir d'autres homologues ou des isomères de l'acide citrique.

— Sur les glandes de Morren des Lombricides d'Europe. Note de M. Ribeaucourt.

— Sur la chute des feuilles et la cicatrisation de la plaie. Note de M. Tison.

— Les assises supérieures du terrain jurassique dans le Bas-Boulonnais. Note de M. Munier-Chalmas.

— Cristallisation de l'albumine du sang. Note de Mlle Gruzewska.

Pour préparer l'albumine du sang cristallisée, on emploie la méthode de Gurber légèrement modifiée. Le sang est recueilli dans de l'oxalate de soude à 2 $^0/_{00}$, puis centrifugé. Le plasma, ainsi obtenu, est traité par une solution de sulfate d'ammoniaque saturée à froid pour éliminer les globulines. Après 24 heures, le liquide est mis dans la glacière. Le temps d'exposition au froid n'a pu être déterminé exactement, il semble varier avec les différents sérums. Cependant, il y a un temps maximum qu'il ne faut jamais dépasser, autrement, on a un liquide qui fournit très peu de cristaux. En général, le liquide se trouble à la glacière après un certain temps. Il ne faut pas attendre ce moment. On a obtenu les meilleures cristallisations quand le trouble apparaissait dans le sérum immédiatement après que le liquide avait été retiré de la glacière pour être porté à la température du laboratoire. Dans le sérum de cobaye, on a pu observer cinq formes différentes de cristaux.

— M. Gaudet adresse une note « sur l'action des charbons poreux et des mousses de platine ».

— M. Mirinny adresse un mémoire « sur l'existence de la théorie des propriétés générales des équations algébriques ».

Séance du 26 juin. — Note de MM. Lœwy et Puiseux accompagnant la présentation du quatrième fascicule de l'atlas photographique de la Lune.

— Préparation du fluor par électrolyse, dans un appareil en cuivre. Note de M. Moissan.

On remplace le tube en U en platine par un tube en cuivre et en ayant soin de refroidir fortement, mais sans trop abaisser la température.

— Action de quelques gaz sur le caoutchouc. Note de M. d'Arsonval.

En laissant des morceaux de caoutchouc dans de l'acide carbonique gazeux sous une pression de 1 à 50 atmosphères, le caoutchouc augmente de volume et cette augmentation peut être de 10 à 12 fois le volume primitif. Si on filtre de l'air sous pression à travers une membrane tres mince de caoutchouc, on constate que l'oxygène passe beaucoup plus facilement que l'azote et que l'on recueille ainsi un gaz contenant jusqu'à 40 $^0/_0$ de gaz oxygène. L'acide carbonique passe très facilement (par dissolution) à travers le caoutchouc, l'oxygène passe plus lentement et l'azote est celui des trois qui passe le moins vite.

— Rapport sur le projet de réfection de la carte de France. Note de M. de Lapparent.

Dans la séance du 27 mars 1899, le général Bassot présentait à l'Académie le remarquable ouvrage rédigé sous les auspices du service de Géographie de l'Armée, par M. le colonel Berthaut, relativement à l'histoire et au projet de réfection de la carte de France. A cette occasion, quelques membres de l'Académie émirent l'avis que l'intervention de cette dernière auprès des pouvoirs publics pourrait exercer une heureuse influence, en hâtant l'adoption d'une mesure depuis trop longtemps ajournée et que le seul intérêt de la science suffirait à justifier. Une commission a été chargée d'étudier la question. Elle a admis qu'il était désirable que le projet élaboré par la commission de la carte de France pût être mis à exécution sans plus tarder. La carte militaire, d'un mérite incontestable, est notoirement insuffisante pour satisfaire aux exigences des travaux publics de l'assainissement de l'aménagement des cours, aux besoins de l'Agriculture, de la Géologie, de la Stratigraphie, de l'Agronomie, de la Géographie physique et des mines Notre pays, qui peut évoquer dans son histoire les souvenirs de la carte de Cassini, comme ceux de la grande Méridienne, n'aurait pas dû se laisser devancer par aucun autre dans l'outillage cartographique. Se sentir aujourd'hui, sous ce rapport, en arrière de la Suisse, de l'Allemagne, de la Belgique, de l'Italie, de l'Espagne, est une pensée douloureuse pour quiconque a conscience du rang que la science française doit tenir dans le monde. La commission propose donc d'émettre un vœu en faveur de l'exécution immédiate du projet, et de décider qu'une délégation sera chargée de remettre ce vœu au Ministre de la guerre.

M. Paloux soumet au jugement de l'Académie « un projet de nacelle close, adaptable aux ballons sondes ».

— M. le secrétaire perpétuel signale à l'attention de l'Académie un ouvrage de M. Lejars, intitulé : « Chirurgie d'urgence ».

— Considérations sur les travaux de M. S. Lie et de M. A. Mayer. Note de M. Saltykow.

— Nouvelle formule relative aux résidus quadratiques. Note du P. Pépin.

— Sur l'équation d'un mouvement des automobiles. Note de M. Petot.

— Sur la température du maximum de densité des solutions aqueuses des chlorures alcalins. Note de M. de Coppet.

Les expériences ont porté sur des solutions des chlorures de potassium, sodium, lithium et rubidium. Tous ces sels étaient chimiquement purs. La méthode a été celle décrite par l'auteur dans les *Annales*

de chimie et de physique, 1894, sauf que le cylindre en verre a été remplacé par un cylindre de cuivre platiné à l'intérieur, dont la forme, plus rigoureusement géométrique, a permis d'utiliser le courant extérieur. L'état des thermomètres a été relevé par la photographie; les thermomètres sont, pour cela, tous placés dans un plan vertical; les lectures sont faites à l'aide d'une loupe sur le négatif photographique, elles doivent être corrigées de l'erreur de parallaxe. Il a été fait de douze à vingt-quatre instantanés photographiques pour chaque expérience. On s'est servi de dix thermomètres, dont huit de forme spéciale; huit thermomètres étaient employés simultanément pour chaque expérience. Dans ces conditions, chaque expérience a pu fournir de quatorze à vingt-sept valeurs particulières de t_m (température du maximum de densité. Les températures sont celles du thermomètre à hydrogène : Les résultats fournis par l'expérience donnent lieu aux observations suivantes :

Chlorure de potassium. — Si l'on écarte les deux solutions très diluées $m = 0,0095$ et $m = 0,0302$ pour lesquelles l'*erreur probable* s'élève à 5,5 et à 2,8 % de la valeur de l'abaissement D, on constate que l'abaissement moléculaire de la température du maximum de densité décroît un peu à mesure que la solution se concentre. Ce décroissement toutefois est très faible, et l'on ne peut encore être absolument certain de son existence. L'*erreur probable* calculée ne tient pas compte, naturellement, des erreurs constantes inconnues.

Chlorure de sodium. — Les expériences ne permettent de conclure ni à une augmentation, ni à une diminution de l'abaissement moléculaire. Le rapport $\frac{D}{m}$ oscille autour de 13,3 environ.

Chlorure de lithium. — L'abaissement moléculaire *croît* à mesure que la solution se concentre. Cet accroissement paraît trop accentué pour pouvoir être dû uniquement à des erreurs d'expérience.

Chlorure de rubidium. — Même observation que pour le chlorure de sodium. Les chlorures de potassium et de rubidium abaissent à peu près également la température du maximum de densité de l'eau. L'abaissement moléculaire produit par ces deux sels est sensiblement la *moitié* de celui trouvé par l'auteur pour le chlorure de baryum (23,88 à 24,04). L'abaissement moléculaire produit par le chlorure de sodium est du même ordre de grandeur que celui produit par les chlorures de potassium et de rubidium, quoiqu'un peu plus marqué que ces derniers.

L'abaissement moléculaire produit par le chlorure de lithium est moitié moins grand que celui produit par les autres chlorures alcalins.

Ce résultat imprévu paraît digne d'attention. Si on cherche le maximum de densité d'une solution contenant un mélange de 0,270 molécule-gramme de chlorure de sodium et 0,270 molécule-gramme de chlorure de lithium dans 1000 grammes d'eau, on trouve que 0,270 molécule gramme de NaCl abaisse la température du maximum de 3°,59 environ, et que la quantité de chlorure de lithium l'abaisse de 1°,61 environ. Si les deux effets s'ajoutent, on doit trouver pour le mélange

$$t_m = 3,98 - (3,59 + 1,61) = -1,22.$$

On a trouvé expérimentalement $t_m = -1°,340$ avec une *erreur probable* de $\pm 0°,008$.

— Sur un phokomètre à oscillation. Note de M. Dévé.

Cet appareil sert à mesurer avec précision les courbures des surfaces optiques, leurs distances focales, leurs aberrations, etc Il est basé sur la détermination de la position exacte d'une image au moyen de l'artifice suivant. Le système optique produisant l'image à observer est disposé de façon à pouvoir osciller autour d'un axe voisin de l'image; si l'on observe l'image à l'aide d'un oculaire et d'un réticule, on voit suivre les oscillations de l'appareil, à moins qu'elle ne soit exactement sur l'axe même d'oscillation ou dans le plan normal à la direction du pointé et contenant cet axe; si l'image passe de dessus en dessous de l'axe, son oscillation change de sens par rapport à l'oscillation de l'appareil; on peut donc distinguer immédiatement dans quel sens il convient de déplacer l'image pour la ramener à hauteur de l'axe; on effectue ce déplacement, et, lorsque l'image paraît tout à fait immobile, l'on mesure la distance de l'axe à la surface optique.

La pièce à examiner est placée sur un plateau mobile, verticalement, à l'aide d'un double mécanisme de mouvement lent et mouvement rapide, dans une cage composée de trois montants en acier de 0,80 m. de hauteur, réunis par des entretoises en demi-cercle. Sur deux des montants coulissent des chariots porte-tourillons qu'on peut fixer à une hauteur quelconque, Le troisième montant porte une division métrique sur laquelle un microscope permet de lire la distance de la surface optique à l'axe du tourillon.

— Sur un spectroscope de laboratoire à dispersion et à échelle réglables. Note de M. A. de Gramont.

Il est à peu près impossible de construire des spectroscopes de pouvoir dispersif et d'échelle micrométrique identiques entre eux, et tels que le repérage d'une raie donnée quelconque soit là sur une même division dans tous les appareils, la coïncidence s'étendant d'un bout du spectre à l'autre. Deux instruments construits dans le même atelier avec des pièces semblables et des prismes de même coulée, ne peuvent fournir des observations comparables entre elles qu'après avoir été ramenés à une commune mesure, la longueur d'onde λ, quantité constante et caractéristique d'une même raie. Cette réduction se fait, on le sait, par une table ou une courbe dressée une fois pour toutes et spéciale à chaque appareil. On obtient, de cette manière seulement, des indications précises.

Mais, si dans les recherches courantes de laboratoire, on veut comparer rapidement aux planches d'un atlas, des spectres de flamme, des bandes diffuses ou cannelées, et surtout confronter l'aspect général observé, on regrette de ne pas trouver de correspondance entre l'échelle de la planche et celle de l'appareil. C'est cette correspondance qu'on a cherché à rendre réalisable à volonté entre des planches données d'un atlas de spectres prismatiques et les lectures directes, faites dans l'instrument ordinaire à un prisme en flint, tel qu'il est partout en usage depuis Bunsen et Kirchhoff en établissant rapidement, dans le champ de l'appareil, l'échelle adoptée. Il faut pour cela faire varier deux termes de l'observation.

1° L'échelle micrométrique, c'est-à-dire, l'équidistance de deux des traits consécutifs qui la composent ; 2° la dispersion apparente, c'est-à-dire les rapports entre les distances angulaires des différentes parties du spectre. Ces desiderata sont réalisés dans le nouveau spectroscope.

— Au sujet d'une note de M Pellat, sur la polarisation des diélectriques. Note de M. Liénard.

— Résultats des observations séismiques faites en Grèce de 1893 à 1898. Note de M. Eginitis.

Le nombre des tremblements de terre serait plus grand la nuit que le jour ; il y a eu 1833 séismes la nuit et 1354 le jour. Le maximum de fréquence représenté par le chiffre 347, s'est produit entre 4 et 6 heures du matin, et le minimum, 176, entre 8 et 10 heures du matin.

La répartition des séismes dans les différentes phases de notre satellite montre que le maximum du phénomène se montre avec la pleine lune et le minimum avec la nouvelle ; ce résultat est contraire à la conclusion des recherches de M. A. Perrey. Il ne paraît pas, d'après la statistique faite par l'auteur de cette note, qu'il y ait un rapport entre la fréquence des séismes et la position de la lune dans son orbite Les séismes sont plus fréquents à l aphélie qu'au périhélie de la Terre, le nombre des premiers est presque le double de celui des seconds. Ces résultats relatifs à la position du soleil et ceux relatifs à la position de la Lune démontrent que l'hypothèse des marées internes n'est pas fondée.

— Sur la constitution des oxydes des métaux rares. Note de MM. Wyrouboff et Verneuil.

A la suite de leurs recherches sur les terres rares, MM. Wyrouboff et Verneuil sont arrivés à ce résultat qu'il n'existe aucun argument d'ordre chimique en faveur de la trivalence de Ce.La.Di et de la tétravalence du thorium.

On sait que plusieurs hydrates des sels formés par les oxydes inférieurs des métaux rares ont un nombre de molécules d'eau qui ne devient entier que lorsqu'on le multiplie par 3 ; d'autre part dans un certain nombre de sels doubles, trois molécules d'oxyde céreux sont combinées à une molécule d'un sel de monoxyde, comme par exemple, dans les composées $3SO^4Ce,SO^4K^2$, $3SeO^4Ce,SeO^4(AzH^4)^2$. On a tiré de là un argument en faveur de la trivalence du cérium. Cet argument n'a pas la valeur qu'on veut lui attribuer puisqu'il existe un certain nombre de sels doubles pour lesquels cette particularité n'existe pas, comme SO^4Ce3Aq et $4AqSO^4Ce$, SO^4K^2, On connait, en outre, des hydrates comme $(SO^4Cd)^3$, 8Aq et des sels comme $5HgCl^2.RbCl$, sans qu'il soit venu à l'idée de personne de mettre en doute la divalence du cadmium et du mercure. On s'est basé sur des raisons du même ordre pour admettre la tétravalence du thorium, car il existe un sel de la forme $SO^4Th.SO^4K^2$. Il faut reconnaître toutefois que la présence d'une molécule triple se manifeste avec une singulière fréquence dans les combinaisons de terres rares. Il semble y avoir là un phénomène anormal. Un fait remarquable et inattendu va permettre de l'expliquer. Lorsqu'on évapore à 60°-70°C. une solution de sulfate de l'un quelconque des oxydes CeO, LaO, DiO, YO dans l'acide nitrique concentré, on obtient des corps bien cristallisés qui ont pour formule généralc $2(SO^4M)$ AzO^6M, nH^2O n étant égal à 2 pour les composés de CeO et LaO et à 6 pour ceux de DiO et YO. Ces composés sont extrêmement stables et peuvent être recristallisés dans AzO^3H concentré sans qu'une nouvelle quantité de SO^3 soit déplacée. En évaporant une solution d'oxalate de ces oxydes dans HCl concentré, on obtient tout aussi facilement, comme M. Job l'a démontré récemment, les composés cristallisés $2(C^2O^4M)Cl^2M$, $6H^2O$ également très stables et pouvant être recristallisés dans l'acide chlorhydrique sans aucune décomposition.

L'existence de ces curieux composés, qui apparaissent comme des paradoxes thermochimiques, montre que la molécule d'oxyde qui existe dans le sulfate ou l'oxalate est triple, et, telle que l'un des MO a des fonctions chimiques fort différentes de celles des deux autres. On peut donc admettre que le monoxyde de cérium existe sous la forme CeO — CeO — CeO. On conçoit qu'il puisse y avoir deux oxydes supérieurs très différents. Suivant que l'oxygène se porte sur les deux premières ou la dernière molécule, leurs formules doivent être

$$CeO - O - CeO - O - CeO \equiv Ce^3O^5 \quad \text{ou} \quad CeO - CeO - CeO - O = C^3O^4$$

Ce sont là en effet les formules de l'oxyde céroso-cérique et du peroxyde obtenu par l'action de l'eau oxygénée en milieu acide. Mais il existe encore d'autres oxydes bien caractérisés, l'oxyde C^6O^7 qui se comporte dans les sels comme un mélange de C^3O^4 et de 3CeO, et l'oxyde Ce^2O^3 qui se comporte comme un mélange de Ce^3O^5 et de Ce^3O^4. Il faut en conclure que la molécule CeO telle qu'elle existe dans les sels saturés est sextuple ; les deux oxydes que nous venons de citer deviennent CeO. CeO. CeO. CeO. CeO. CeOO. et CeO. O. CeO. O. CeO CeO. CeO. CeO. O.

Cette manière de voir trouve une confirmation intéressante dans les sels de thorium Lorsqu'on évapore la solution chlorhydrique de l'oxalate thorique, on obtient un corps bien cristallisé et très stable $3(ThOC^2O^4)$ $ThCl^2$. $10H^2O$.

On peut en conclure que la molécule de l'oxyde de thorium est quadruple, que les trois premiers termes se comportent autrement que le dernier. S'il en est ainsi, on aura pour la thorine deux oxydes de caractères différents.

$$ThO - ThO - ThO - ThO - O = Th^4O^5$$

et un peroxyde

$$ThO - O - ThO - O - ThO - O - ThO = Th^4O^7$$

Le premier n'existe pas ou du moins n'a pu être obtenu jusqu'ici ; lé second est le peroxyde qu'on obtient par l'action de H^2O^2 sur un sel saturé quelconque de thorium, le sulfate, par exemple. On voit de plus que l'acide existant dans ce sel doit rester attaché à ThO, et que la formule du corps précipité par H^2O^2 doit être Th^2O SO^4. Telle est, en effet, la composition de ce corps qui, dans les idées admises, quelle que soit la valeur attribuée au thorium, paraît fort bizarre, et qui cependant, par l'hypothèse précédente, s'explique facilement. On sait encore que les sulfates de terres de la cérite et de la thorine déshydratés se dissolvent avec la plus grande facilité dans l'eau à 0° ; leur solubilité diminue beaucoup lorsque l'un quelconque des hydrates possibles s'est formé. Or le sulfate anhydre ne cristallise à au-

cune température, même lorsque la solution est additionnée de son volume de SO^4H^2 et qu'on évapore à 100°. Dans les conditions les plus défavorables à l'hydratation, c'est toujours un hydrate que l'on obtient.

Comment admettre dès lors l'existence d'un corps anhydre à 0° ? On conçoit très bien, au contraire, que la chaleur employée pour la déshydratation détruit la molécule complexe $(CeSO^4)^2$ ou $(ThSO^4)^4$ et la ramène à l'état de molécule simple $CeSO^4$ ou $ThSO^4$ qui peut avoir des propriétés fort différentes, et exister à l'état anhydre. L'élévation de température provoque la reproduction de la molécule complexe qui ne peut exister qu'à l'état hydraté.

— Action du chlorure et du bromure ferriques sur quelques carbures aromatiques et leurs dérivés de substitution halogénée. Note de M. Thomas.

Dans une communication précédente, l'auteur a signalé la réaction intéressante que donne le chlorure ferrique en réagissant sur le paradibromophène. Continuant ses recherches, il est parvenu à isoler divers dérivés chlorobromés, tels que .

C^6H^4ClBr (1 : 4) point de fusion.	67° déjà obtenu
$C^6H^3Cl^2Br$.	93° non décrit
$C^6H^2Cl^3Br$.	138° non décrit

Les deux derniers se présentent sous forme de fines aiguilles, facilement sublimables et se dissolvant bien dans les solvants usuels, alcool, benzène, etc.

Les dérivés iodés des carbures, le monoiodophène par exemple, se chlore facilement sous l'action du chlorure ferrique. En chlorant énergiquement, il est probable que l'on obtiendrait toute la série des chloroiodures de formule générale $C^6H^{(5-n)}Cl^nI$. Si à l'iodure de phényle, on substitue des dérivés plus iodés, la réaction est encore plus énergique.

Le bromure ferrique agit, en général, sur les carbures à la façon du chlorure, mais la réaction est moins énergique et nécessite, pour être totale, une température élevée. L'attaque du benzène commence à la température ordinaire, mais elle est extrêmement lente. A l'ébullition, le dégagement d'hydracide devient plus rapide après avoir chauffé quelques heures.

L'attaque du toluène se produit vers 60°, elle se continue très régulièrement à l'ébullition.

Les dérivés chlorés du benzène s'attaquent facilement par le bromure ferrique. La réaction est, avec le monochlorophène :

$$C^6H^5Cl + Fe^2Br^6 = C^6H^4ClBr\ (1:4) + Fe^2Br^4 + HBr$$

Cependant, à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule hydrocarbonée, l'attaque se fait plus difficilement. Enfin le bromure ferrique réagit sur les dérivés iodés du benzène en donnant des dérivés halogénés privés d'iode. Avec l'iodure de phényle et le biiodure, on arrive au même résultat.

— Préparation des chlorocarbonates phénoliques. Mote de MM. Barral et Morel.

On peut obtenir les chlorocarbonates de phényle par réaction de l'oxychlorure de carbone soit sur le phénol en tube scellé, soit sur le phénate de sodium en solution aqueuse. En général les rendements sont bons et les produits purs, ils ont été rectifiés à 100° environ dans le vide. On opère de la façon suivante. On verse par petites portions, dans une solution à 20 °/₀ (dans le toluène) d une molécule de $COCl^2$, une solution aqueuse à 5 °/₀ d'une molécule de phénol et d'une molécule de soude, on agite à chaque introduction de la solution aqueuse. Celle-ci prend d'abord un aspect laiteux, puis redevient claire après une agitation convenable, par dissolution du chlorocarbonate dans le toluène ; la réaction est terminée quand toute la solution aqueuse est limpide. Il ne se fait absolument pas de goudron, les liquides restent incolores. On décante alors la solution toluénique, on la sèche parfaitement sur le chlorure de calcium et l'on élimine le toluène ainsi que l'oxychlorure de carbone en excès, par distillation sous pression réduite. Le résidu liquide est rectifié dans le vide, sous 25 millimètres. Il passe : 1° à une température voisine de 100°-120°C. variant avec le phénol éthérifié, un produit incolore, bouillant sans décomposition, restant liquide et contenant du chlore ; 2° vers 200° une petite portion d'un produit cristallisant par refroidissement et ne contenant pas de chlore. Le premier de ces corps, après une nouvelle rectification dans le vide, correspond au chlore carbonate de phényle ; le rendement est de 70 °/₀ de la théorie. Le second corps, qui est solide, est du carbonate phénolique symétrique très pur.

Pour obtenir de bons résultats et de bons rendements, il faut observer les indications suivantes. 1° Plus la solution de phénate alcalin est concentrée, plus la réaction est vive, plus le dégagement de chaleur est considérable, et plus il se forme de carbonate symétrique ; 2° à une température trop basse, voisine de 0°, la réaction n'a presque pas lieu ; 3° à une température trop élevée, au-dessus de 40°-50° ; il se forme beaucoup de carbonate symétrique ; l'oxychlorure de carbone est en grande partie décomposé ; il se fait du chlorure de sodium et du carbonate de sodium avec mise en liberté de phénol.

Pour obtenir les chlorocarbonates phénoliques avec un rendement maximum, on doit donc opérer avec une solution aqueuse de phénate de sodium très diluée (3 à 5 °/₀) en ayant soin de régler la vitesse du mélange et la rapidité de l'agitation de façon à éviter tout échauffement ; la température des liquides ne doit pas dépasser 30°-40°. Les rendements dépendent aussi des phénols employés. On obtient très facilement les chlorocarbonates de benzénol, d'o et p-crésol de gaïacol, de thymol, de trichlorobenzénol. On obtient de moins bons résultats avec le tribromo et le pentachlorophénol, par suite de mise en liberté du phénol et de formation de carbonate de sodium aux dépens de l'oxychlorure de carbone. On a échoué dans la préparation des chlorocarbonates, des α et β-naphtols, car les naphtolates alcalins, son complètement décomposés en carbonate de sodium et naphtols par l'oxychlorure et l'eau. La préparation des chlorocarbonates des tribromo et pentachlorophénols, en chauffant ces derniers avec du gaz phosgène en tube scellé est impossible. La réaction n'a lieu qu'à 180°, température à laquelle les chlorocarbonates, s'ils se formaient, se décomposeraient.

— Sur la cérine et la friedéline. Note de MM. Istrati et Ostrogovich.

Les bouchons de liège, lorsqu'ils bouchent des récipients contenant du chloroforme, laissent échapper de leurs canalicules une substance qui résulte de l'action dissolvante du chloroforme sur des matières contenues dans ces canalicules. Si on traite directement du liège, surtout la variété dénommée *liège mâle*, il abandonne au chloroforme une matière rougeâtre qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool donne des cristaux ressemblant au sulfate de quinine, fondant à 248°-250°, répondant d'après l'analyse à la formule $C^{24}H^{34}O^{2}$. Chevreul avait déjà isolé du liège une substance qu'il nomma *cérine* en épuisant au moyen de l'alcool. Boussingault proposa pour ce produit la formule $C^{32}H^{20}O$. Plusieurs autres formules ont été proposées depuis, ce qui démontre que certainement les produits obtenus n'étaient pas purs. En effet, le point de fusion était très variable, ainsi que la teneur en carbone.

On arrive au moyen d'une série de cristallisations à séparer, par différence de cristallisation dans le chloroforme, deux substances bien nettement définies par leur solubilité, leur point de fusion et leur composition centésimale.

La partie la moins soluble a été dénommée *cérine* et la plus soluble *friedéline*. Voici comment on opère. On traite l'extrait chloroformique brut du liège par de l'alcool dans un appareil à reflux, on filtre à la trompe et on lave à l'alcool tiède. La partie insoluble dans l'alcool tiède, qui est constituée par un mélange de *cérine et de friédéline*, est extraite par le chloroforme dans un appareil Soxhlet, qui retient sur son filtre une partie des matières résineuses brunes. On laisse refroidir et l'on filtre à la trompe.

Partie moins soluble. Cérine. — On la purifie par une série de cristallisations dans le chloroforme, on obtient ainsi une substance blanche, soyeuse, fusible à 234°-234°5 (corr.) même après plusieurs cristallisations. Ce corps est assez soluble dans le chloroforme, le benzène, peu dans l'alcool, l'éther acétique, l'éther éthylique, il se dissout dans le nitrobenzène, le phénol, le bromure d'éthylène. Sa solubilité dans le chloroforme bouillant est de 1 gramme dans 89 centimètres cubes, et à 23° de 1 gramme dans 302 centimètres cubes.

Dans l'alcool à 99 $^0/_0$ à l'ébullition, 1 gramme se dissout dans 429 centimètres cubes et à 26° 1 gramme dans 1353 centimètres cubes. L'analyse lui attribue la formule $C^{27}H^{44}O^{2}$; la méthode ébullioscopique de Beckmann donne 400,7 pour poids moléculaire. Ce corps jouit du pouvoir rotatoire, qui est variable avec la concentration et passe par un maximum à — 84°69 avec une solution saturée (dans le chloroforme) contenant 0,3306 gr. $^0/_0$ à la température de 24°. Une solution sursaturée à la même température contenant 0,431 gr. $^0/_0$ a donné une déviation de — 81°,20.

Partie plus soluble. Friedéline. — Le produit brut fond à 250° environ ; on le décolore au noir animal en solution benzénique. On obtient ainsi un corps blanc qu'on extrait, pas complétement, avec le chloroforme dans un appareil Soxhlet. On distille une partie du dissolvant et, après refroidissement, on filtre à la trompe. En répétant plusieurs fois cette opération, on a un corps fondant d'une manière fixe à 263°-263°5 (corr.) ; par cristallisation dans l'alcool, on a de longues aiguilles aplaties, parfaitement blanches et très brillantes. Ce corps se dissout dans les mêmes dissolvants que la cérine, mais beaucoup mieux ; la solubilité dans le chloroforme bouillant est 1 gramme dans 3,5 cc. et à 23° 1 gramme dans 8,6 cc. ; dans l'alcool à 99° bouillant, 1 gramme se dissout dans 264 centimètres cubes et à 21°, 1 gramme dans 1982. L'analyse conduit à des nombres se rapprochant des deux formules $C^{21}H^{34}O$ et $C^{43}H^{70}O^{2}$ le poids moléculaire trouvé répondrait à la deuxième formule. Ce corps dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée en donnant un maximum à — 48°,72 avec une concenlration de 0,821 gr. pour 100 centimètres cubes de chloroforme, à la température de 24°.

M. Thoms a donné deux réactions colorées pour la substance qu'il nomme la cérine : 1° La solution de la substance dans l'anhydride acétique additionnée d'acide sulfurique concentré se colore en rouge rosé.

2° En solution dans le chloroforme agitée avec un volume égal d'acide sulfurique concentré, le chloroforme se colore d'abord en jaune et après quelques heures en violet.

La deuxième réaction n'a pu être obtenue, la première se produit, mais elle est plus intense avec l'acide sulfurique fumant ; la coloration se produit aussi bien avec les autres anhydrides et les chlorures d'acide qu'avec l'anhydride acétique.

— Sur des réactions nouvelles des bases indoliques et des corps albuminoïdes. Note de M. Gnezda.

Lorsqu'on traite des urines riches en indican par de l'acide oxalique cristallisé, de façon qu'il reste un excès d'acide non dissous, si l'on chauffe au bain-marie, la liqueur se colore en rouge ; en agitant ensuite avec de l'éther, on extrait une matière colorante pourpre.

Cette réaction est-elle due à l'action de l'acide oxalique et d'autres acides bibasiques sur les bases indoliques ? Si l'on fond une trace d'indol avec 0,5 gr. d'acide oxalique, on obtient un sublimé et une masse d'une magnifique couleur pourpre, qui, dissoute dans l'eau, reste colorée et n'est que légèrement altérée quand on l'additionne de lessive de potasse. L'α méthylindol, le skatol, l'acide n-méthylindol carbonique se comportent d'une façon analogue, tandis que l'α-phénylindol fournit un sublimé de couleur jaune verdâtre qui finit par se convertir en noir. Les acides phtalique, isophtalique et téréphtalique, fondus avec l'indol, l'α-méthylindol, le skatol et l'acide n-méthylcarbonique, donnent des sublimés d'un faible violet ; l'α-phénylindol se colore en vert avec l'acide phtalique, en violet avec l'acide téréphtalique et ne donne aucune couleur avec l'acide isophtalique. Les acides malonique, succinique et glutarique donnent avec l'indol, l'α-méthylindol, le skatol et l'acide n-méthylcarbonique des produits d'un rouge faible. L'accroissement dans ces acides des groupes CH^{2} diminue l'intensité de la réaction.

L'albumine sèche, fondue avec de l'acide oxalique, donne un sublimé rosacé ; il en est de même des peptones et de la gélatine. Avec les autres substances d'origine animale les choses se passent autrement ; on peut obtenir des colorations vertes, avec les acides glycocholique, taurocholique, cholique et la bilirubine ; avec les autres, surtout la leucine, la tyrosine, les bases xanthiques, l'urée, la neurine, le gly-

cocolle, les sucres, etc., on a des produits peu caractéristiques d'un jaune brunâtre sale. Seule l'alloxanthine devient rouge. Les acides phtaliques donnent avec les albuminoïdes des matières fondues ou sublimées d'un orangé faible ; les réactions sont analogues avec les acides malonique, succinique, glutarique ; l'acide cholique donne avec les premiers une coloration jaune citron. Si l'on ajoute au skatol, à l'acide n-méthylindolcarbonique de l'acide fluorhydrique, ils prennent une coloration orange ; il en est de même de l'indol, après dissolution dans l'alcool : l'α-phénylindol devient faiblement jaune et l'α-méthylindol, violet. L'acide hydrofluosilicique concentré réagit à chaud de manière analogue. Une solution concentrée de peptone donne, quand on la chauffe avec un demi-volume d'acide hydrofluosilicique, une coloration rouge qui dure des mois. La gélatine et l'albumine fournissent le même résultat ; mais pour la dernière le chauffage doit être prolongé jusqu'à ce que par l'action de l'acide, la peptonisation soit accomplie. Est-il possible d'obtenir des bases indoliques par l'action des acides sur l'albumine ? Une première expérience dans laquelle dix blancs d'œuf de poule furent laissés en contact pendant une semaine avec 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant ne donnèrent pas de résultat positif. Dans une seconde expérience, on laissa en contact trois jours seulement, puis on chauffa au bain-marie et on refroidit. Le produit fut traité par le carbonate de zinc et laissé en repos pendant douze heures, puis filtré. Le filtratum épuisé par l'éther n'abandonna aucune base indolique à ce dernier. Le résidu du filtrage céda à l'éther des matières qui donnèrent les réactions de l'indol avec le nitrite de sodium et l'acide nitrique, ainsi qu'avec l'acide oxalique. La question de préexistence d'un groupement indolique dans les matières albuminoïdes reste donc ouverte. Aucune des réactions invoquées n'est caractéristique et ne permet pas d'admettre *a priori* qu'il y ait un pareil groupement dans ces substances. Les bases indoliques peuvent se transformer en quinoléïnes et réciproquement. La présence de l'acide kyninénique dans l'urine de chien dont les excréments ne contiennent pas de skatol est un argument en faveur de la présence de groupes quinoléiques dans les albumines. (La production de bases pyridiques quinoléiques aux dépens des albuminoïdes est un fait connu : les alcaloïdes que l'on isole de l'huile animale de Dippel le démontrent).

— Essais préliminaires permettant de reconnaître dans les eaux minérales l'existence de métaux rares de divers groupes. Note de M. Garrigou.

L'auteur conseille de soumettre d'abord à l'essai qualitatif les eaux que l'on doit analyser pour y rechercher la présence des métaux des groupes du cuivre et de l'étain. Il suffit pour cela d'évaporer deux litres d'eau dans une capsule de porcelaine (?) et l'on examine si le résidu contient des métaux précipitant par H^2S en solution acide, puis on traite par le sulfure d'ammonium. S'il y a précipité dans le premier cas, cela indique la présence des métaux de la classe du cuivre, du plomb, de l'étain, etc., s'il n'y en a pas, mais si le liquide noircit par le sulfure d'ammonium on peut reconnaître la présence du fer, du manganèse, etc., etc.

— Sur la formation de la perle fine chez le « Meleagrina margaretifera ». Note de M. L. Diguet.

La perle fine n'est pas, comme on l'avait cru jusqu'ici, un simple dépôt de nacre produit accidentellement par des sécrétions glandulaires, mais bien le résultat d'une opération physiologique ayant pour but d'éliminer de l'organisme un parasite ou une cause d'irritation.

— Sur l'embryogénie de Protula Meilhaci. Note de M. Soulier.

— Régénération des membres chez les Mantides et constance de la tétramérie du tarse des membres dégénérés après autotomie chez les Orthoptères pentamères. Note de M. Bordage.

— Sur l'histologie du tube digestif de la larve de *Chironomus plumosus*. Note de M. Vignon.

— Contribution à l'étude du genre Actinidia (Dilléniacées). Note de M. Dunac.

— Sur la production expérimentale de tiges et d'inflorescences fasciées. Note de M. Geneau de Lamarlière.

— Vitesse de propagation des oscillations nerveuses produites par les excitations unipolaires. Note de M. A. Charpentier.

— Anesthésie générale et anesthésie locale du nerf moteur. Note de M[lles] Joteyko et Stefanowska.

En résumé, les anesthésiques peuvent produire l'abolition de la motricité, sans que pareil résultat implique, de la part de l'agent dit anesthésique, une action préalable sur la sensibilité. Cette inexcitabilité purement motrice s'obtient chez les grenouilles par l'action des vapeurs anesthésiques agissant sur toute la longueur ou sur une petite portion du nerf. Dans l'anesthésie générale les différentes parties du nerf conservent une certaine indépendance les unes vis-à-vis des autres ; on en conclut que la sensibilité du nerf à l'égard des agents anesthésiques n'est pas la même dans toutes les parties. Dans l'anesthésie locale, la partie anesthésiée seule a complètement perdu son excitabilité (conductibilité et réceptivité).

— Signification physiologique de l'alcool. Note de M. Mazé.

Dans le végétal tout se passe comme si l'alcool se formait dans les cellules vivantes aux dépens des glucoses, en vertu d'un processus diastasique normal qui les rapproche bien plus des cellules de levure qu'aucune des expériences connues jusqu'ici. (Les cellules végétales ne sont pas les seules à produire de l'alcool, les cellules animales en produisent aussi, ainsi que l'a démontré J. Béchamp. En conséquence, les chimistes qui ont prétexté que chez les alcooliques on rencontrait de l'alcool dans les tissus n'étaient pas dans l'erreur, mais ils interprétaient mal le fait).

— De l'action des courants de haute fréquence dans l'arthritisme. Note de M. Apostoli.

Si le courant statique reste par excellence le mode électrique le plus actif contre les états hystériques, le courant de haute fréquence, sans être une panacée applicable à tous les cas indistinctement, est très efficace contre les principales manifestations pathologiques de l'arthritisme.

— De la part qui revient aux actions électrolytiques dans la production de l'érythème radiographique. Note de MM. Bordier et Salvador.

Les résultats fournis par l'expérience établissent nettement qu'il peut se produire de l'érythème par la seule action électrolytique et sans que les rayons X aient à intervenir en aucune manière.

— Nouvelles démonstrations des variations du fer sous l'influence de la grossesse. Note de M. Charrin.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 693 **SEPTEMBRE** **Année 1899**

CHARLES FRIEDEL

Par **M. Ernest Charon.**

Comme tant d'illustres chimistes français, Charles Friedel était alsacien. Il naquit à Strasbourg le 12 mars 1832.

Son père exerçait dans cette ville la profession de banquier.

Après de fort bonnes études au gymnase protestant, Friedel essaya d'abord de suivre la profession paternelle ; mais il n'était pas né pour les affaires ; aussi, au bout d'une année, abandonnait-il les bureaux de son père pour suivre les cours de la Faculté de Strasbourg.

Cette Faculté comptait parmi ses professeurs les plus distingués : Daubrée, Pasteur, Bertin, Lereboullet, Cailliot qui avait été le maître de Wurtz.

Il n'y resta d'ailleurs pas longtemps. Il était, par sa mère, petit-fils du minéralogiste Duvernoy, alors professeur au Collège de France et au Muséum d'Histoire Naturelle. Il vint bientôt à Paris chez son grand-père, qui le guida dans ses études.

Il se fit recevoir bachelier ès-sciences ; l'année suivante il passait à la Sorbonne avec succès les examens de la licence ès-sciences mathématiques, et l'année d'après ceux de la licence ès-sciences physiques.

Il se livrait déjà à des études de minéralogie, pour laquelle il avait acquis sous la direction de son grand-père le goût le plus vif.

Ce fut jusqu'à sa fin son occupation favorite.

Tous ses élèves savent quel plaisir il éprouvait à voir de beaux cristaux ou une espèce minérale nouvelle.

Dès 1856, il avait été nommé, sur la proposition de Sénarmont, conservateur des collections minéralogiques de l'Ecole des mines.

Il conserva toujours cette situation, ne cessant jamais de s'intéresser aux développements de la minéralogie.

En 1854, il était entré au laboratoire de Wurtz, son compatriote, et c'est alors que se développa entre le maître et l'élève une amitié profonde qui ne devait jamais cesser.

Poursuivant à la fois ses recherches de minéralogie et de chimie organique, Friedel ne tarda pas à se créer dans ces deux branches de la science une situation importante.

Il avait soutenu en 1869 ses thèses pour le Doctorat ès-sciences.

En 1870-71, pendant le siège, il resta enfermé dans Paris ; il s'était mis dès le début de la campagne au service du gouvernement.

Sa femme et ses enfants s'étaient retirés à Montreux en Suisse.

Il eut la douleur, et ce fût certainement la plus poignante de son existence, d'apprendre la maladie et la mort de la première compagne de sa vie, sans pouvoir se rendre auprès d'elle.

En 1871 il était chargé des conférences de minéralogie à l'Ecole normale supérieure en remplacement de Des Cloizeaux, puis nommé maître de conférences.

Cinq ans après, en 1876, il remplaçait Delafosse comme professeur de minéralogie à la Sorbonne.

En 1878, l'Académie des Sciences l'appelait dans son sein à la place de Regnault dans la section de chimie.

A la mort de Wurtz en 1884, il échangea sa chaire contre celle de chimie organique.

A partir de ce moment il fut vraiment chef d'Ecole, dirigeant successivement le labora-

toire provisoire de la rue Michelet et le laboratoire de chimie organique de la nouvelle Sorbonne.

Attirant près de lui les jeunes chercheurs, offrant l'hospitalité la plus large aux savants étrangers, il a su conserver au laboratoire qu'avait créé Wurtz le caractère d'une véritable Ecole pratique de chimie organique.

Il y offrit l'hospitalité au professeur Béchamp. C'est près de lui que ce maître éminent fit ses dernières recherches. Il lui en a gardé une affectueuse reconnaissance.

Tout récemment il avait également accueilli M. E. Grimaux, son ami et collègue de l'Institut.

En dehors des recherches personnelles du maître, nombre d'excellents travaux sont sortis de ce laboratoire.

Malgré nos revers et l'intérêt qui pousse les étrangers à aller en Allemagne, surtout pour les études chimiques, Friedel a eu le rare honneur de les voir venir en foule se placer sous sa direction.

Toutes les nationalités ont été représentées dans son laboratoire.

Successivement, Roumains, Italiens, Russes, Serbes, Turcs, Hollandais, Belges, Suisses, Portugais, Norvégiens, Américains, Anglais, Autrichiens, Allemands même n'ont pas dédaigné de de venir travailler près de lui.

On peut dire qu'il a été l'éducateur de la plupart des professeurs roumains.

Animé d'un patriotisme sincère et éclairé, profondément désireux de participer à tout ce qui peut aider à la prospérité du pays, Friedel avait suivi pas à pas le merveilleux développement de l'industrie allemande, consécutif à la marche progressive de l'enseignement scientifique et particulièrement chimique sous l'habile impulsion de W. Hofmann. Il tenta d'obtenir les mêmes résultats chez nous.

Il avait, pendant sa longue carrière, toujours été à la disposition des industriels pouvant avoir besoin de ses conseils. Il les instruisait d'ailleurs sans le moindre intérêt personnel, car malgré les nombreuses applications de ses belles recherches il ne prit jamais aucun brevet.

Il y a trois ans, il réussit à obtenir du Parlement les crédits nécessaires pour la création d'un laboratoire d'Enseignement de la chimie appliquée.

La campagne fut longue et pénible pour lui, car il aimait fort peu solliciter.

Ce fut son œuvre dernière. En prévoyant l'importance il y consacra tous ses efforts.

Il est mort à la tâche, sans avoir pu les voir définitivement couronnés de succès.

Aujourd'hui, l'œuvre est en bonne voie, et elle rendra certainement les plus grands services à l'industrie française.

Ce sera, comme l'a dit fort justement un des maîtres de cet enseignement, un monument durable élevé à sa mémoire.

On peut ajouter : le plus digne de lui et de son caractère.

II

Friedel, dans le cours de ses travaux de chimie organique, adoptant complètement les idées de son maître Wurtz, n'a cessé de chercher les développements théoriques qui découlaient de ses expériences.

Il a ainsi largement contribué à l'édification de la théorie atomique, signalant constamment des faits nouveaux, éclaircissant les points obscurs, au fur et à mesure que les composés organiques étaient mieux étudiés.

L'ensemble de ses recherches constitue un tout considérable.

Il cultivait tour à tour et avec un égal succès la minéralogie et la chimie. On peut suivre pas à pas la marche de ses idées, et mesurer la somme énorme de travail qu'il a fournie.

Ses premières recherches de chimie organique roulent sur les acétones. Il en établit avec certitude la constitution, indique le procédé pour préparer les acétones mixtes, montre comment à l'aide du perchlorure de phosphore on peut passer des acétones aux carbures chlorés, aux dérivés éthyléniques chlorés et aux carbures acétyléniques.

Il montre également que, par l'hydrogène naissant, on peut passer des aldéhydes et des acétones aux alcools correspondants, les aldéhydes donnant ainsi les alcools primaires et les acétones les alcools secondaires.

Il obtient en même temps, dans l'hydrogénation de l'acétone, la pinacone, composé déjà signalé par Fittig. Il montre que ce corps est un glycol bitertiaire.

Il revint fréquemment sur ce travail, étudiant successivement la pinacoline, l'acide pinacolique.

Tout récemment il avait préparé la pinacone de la pinacoline et la pinacoline dérivée de cette nouvelle pinacone.

En même temps que les recherches précédentes, il poursuivait l'étude de la pyroélectricité dans les minéraux.

En 1861, il étudie avec Wurtz l'acide lactique, démontre que ce corps est bien un composé à la fois acide et alcool secondaire.

Il en réalise la synthèse avec Machuca en partant de l'acide bromopropionique.

Avec son nouveau collaborateur il étend de suite ses recherches à la série butyrique.

Il commence également à ce moment (1863), en collaboration avec M. Crafts, ses recherches sur le silicium.

Le silicium est tétravalent comme le carbone ; il doit donc donner une série de dérivés présentant avec ceux du carbone les plus grandes analogies.

C'est ce qui résulte des belles recherches de Friedel, qui a démontré l'existence de dérivés siliciques identiques aux dérivés carbonés, à la stabilité près.

A la même époque, il étudie avec Crafts l'action des alcools sur les éthers sels et la production des éthers oxydes mixtes.

Il fixe ainsi nos connaissances sur divers points encore obscurs de la théorie de l'éthérification.

Entre temps il avait montré comment on peut passer de l'alcool isopropylique à l'acétone, étendu ses idées à l'alcool isoamylique, et définitivement créé le type alcool secondaire.

Continuant ses travaux soit avec M. Crafts, soit avec M. Ladenburg, il démontre que le poids atomique du silicium est bien 28, prépare le silicium méthyle, les éthers méthylsiliciques, un nouvel alcool dans lequel un carbone est remplacé par du silicium, obtient un mercaptan silicique et l'anhydride silicoacétique.

L'étude des dérivés chlorés, bromés, iodés du silicium, poursuivie avec M. Ladenburg, lui fournit l'oxychlorure de silicium, le siliciiodoforme, l'hydrogène silicié, la triéthyline silicique, les hexabromure, hexaiodure et hexachlorure de silicium, le silicibromoforme. Il démontre la formule de constitution du silicichloroforme, prépare les anhydrides siliciformique et silicioxalique.

L'énumération est longue, et elle le serait beaucoup plus si je citais tous les faits intéressants qu'il a mis en lumière dans ces travaux qui constituent la chimie organique du silicium et auxquels fort peu de faits ont été ajoutés depuis.

Dans un autre ordre d'idées, il avait obtenu l'allylène en partant de l'acétone. Il prépara le phénylacétylène en partant de l'acétophénone.

Il rapproche ces nouveaux carbures de l'acétylène et conclut qu'ils doivent leurs propriétés spéciales au groupement $- C \equiv CH$.

Ces vues, depuis, ont été entièrement confirmées.

Il reprend bientôt ses recherches sur l'éthérification, et donne l'explication de l'action de l'acide chlorhydrique dans ce phénomène.

Il poursuit en même temps avec Silva l'étude des composés en C^3, et étend au titane, avec M. Crafts, ses recherches sur le silicium. Il prépare une chlorhydrine titanique.

Il devait plus tard, avec Guérin, obtenir l'oxychlorure de titane, un sesquioxyde cristallisé, l'azoture, un dérivé carboazoté, etc.

Dans ses recherches avec Silva il obtient un grand nombre de composés nouveaux, il en fixe la constitution, en étudie les isoméries ; il prépare la synthèse de la trichlorhydrine de la glycérine et enfin cet alcool triatomique lui-même.

Il avait reconnu également que le chlorure d'iode peut chlorer un groupement méthyle dans une chaîne déjà halogénée.

Il ne faut pas oublier que la théorie atomique en était encore à ses débuts. Les faits qui nous paraissent aujourd'hui si clairs ne laissaient pas que d'embarrasser quelquefois les chercheurs.

Friedel les expliquait toujours avec netteté et précision, et ses travaux n'ont pas été contredits.

Je ne m'étendrai pas plus longtemps sur ses recherches relatives aux composés en C^2 et C^3.

Je citerai encore son étude de la combinaison de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique et ses vues théoriques sur les combinaisons moléculaires.

Les travaux de minéralogie marchaient de pair avec ceux de chimie.

Il faut surtout rappeler ses recherches sur le dimorphisme du sulfure de zinc, sur l'alamine, sur la pyroélectricité des cristaux bons conducteurs, sur la reproduction de l'atacamite, sur les relations entre les propriétés thermoélectriques et la forme cristalline, sur la delafossite, etc.

En 1877, il découvre avec M. Crafts la réaction devenue classique aujourd'hui des chlorures organiques sur les composés carbonés en présence du chlorure d'aluminium.

Cette réaction a été certainement la plus féconde de toute la chimie organique ; elle a permis de préparer pratiquement un nombre colossal de dérivés intéressants.

Aujourd'hui encore, elle réserve plus d'une surprise aux chercheurs.

Friedel, en collaboration avec Crafts d'abord, puis avec Ador, Balsohn et ses nombreux élèves, l'a étendue dans de multiples directions.

Il prépara ainsi les hydrocarbures à l'aide des chlorures d'alcools

$$C^6H^6 + CH^3Cl = C^6H^5\text{-}CH^3 + HCl$$

les acétones à l'aide des chlorures d'acides

$$C^6H^6 + CH^3\text{-}COCl = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + HCl.$$

Friedel et Crafts reconnaissent de suite la fécondité extraordinaire de cette méthode. Ils obtiennent successivement tous les dérivés méthylés du benzène, jusque et y compris l'hexaméthylbenzène. Ce dernier composé permet de préparer l'acide mellique, puis la mellite synthétique. L'oxychlorure de carbone, réagissant sur le benzène, lui donne la benzophénone.

Par fixation directe de l'oxygène sur les hydrocarbures en présence du chorure d'aluminium, il prépare les phénols. L'acide carbonique, dans les mêmes conditions, lui a donné l'acide benzoïque ; l'anhydride phtalique fournit l'acide benzoylbenzoïque ; le chlorure de cyanogène donne des nitriles. Le chlorure de phtalyle, réagissant sur le benzène, le conduit à la synthèse de l'anthraquinone.

En même temps, Friedel poursuit avec M. Ador l'étude du durol dont la synthèse est facilement réalisée par le procédé général cité plus haut. Il étudie également l'acide benzinopentacarbonique, et avec M. Balsohn les dérivés du diphénylméthane.

Ces recherches ne l'empêchent point de réaliser la synthèse du quartz avec Sarasin, puis celles de l'orthose, de la phosgénite, du feldspath, de la tridymite, de la chalkoménite.

Il prépare également, toujours avec M. Crafts, le triphénylméthane par l'action du benzène sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium, puis démontre que le tétrachlorure de carbone donne également ce dérivé sans formation de tétraphénylméthane. Il faut se reporter aux mémoires originaux pour se rendre compte de la série de faits importants mis en lumière par les recherches de Friedel sur les réactions en présence du chlorure d'aluminium. Nous n'entreprendrons pas d'en donner un exposé plus détaillé.

Friedel et Crafts à la même époque mesurent la densité de vapeur du chlorure d'aluminium et déterminent le véritable poids atomique de cet élément. Les belles recherches d'Alphonse Combes l'ont, depuis, définitivement fixé. Ils déterminent également la densité de vapeur du perchlorure de gallium.

En 1888 Friedel commence à s'occuper d'une série encore peu étudiée, et qui, depuis, est devenue le champ de bataille des chercheurs. Il étudie l'acide camphorique, ses isomères et leurs dérivés. Il donne une formule de cet acide, étudie ses éthers et signale un grand nombre de faits intéressants, encore aujourd'hui en discussion.

Il poursuit en même temps, en collaboration avec son fils Georges, ses recherches de Minéralogie. L'action des alcalis, des terres alcalines, des silicates alcalins sur le mica les conduisent à la reproduction de la néphéline, de l'amphigène, de l'orthose, de la sodalithe, de l'anorthite.

En chimie organique il continue avec Alphonse Combes ses recherches sur les combinaisons de l'anhydride camphorique et de la phénylhydrazine. Ils étudient également ensemble l'action de la phénylhydrazine sur les β dicétones et donnent un nouveau procédé de synthèse des bases dérivées du pyrazol.

Esprit ouvert à toutes les idées nouvelles, Friedel lutte en même temps pour l'adoption des théories stéréochimiqués de MM. Le Bel et Vant'Hoff. Il les défend à l'Académie des sciences et à la Société Chimique. Il les introduit le premier dans l'Enseignement, il les applique aux recherches de laboratoire et donne l'explication de l'isomérie de la méta et de la paraldéhyde et des hexachlorures de benzène.

Je citerai encore ses recherches sur l'aurine, la reproduction synthétique de ce composé et l'obtention d'une nouvelle matière colorante, réactif intéressant, formé dans l'action de l'oxychlorure de carbone sur la méthylaniline.

Enfin, avec Bigot, il obtient une nouvelle série de composés minéraux, les sulfophosphures, et avec M. Gorgeu il étudie les produits de décomposition des hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium.

Je n'ai fait qu'exquisser ses plus importantes découvertes. Pour se rendre compte exactement de la somme de faits qu'il a définitivement fixés, il faudrait citer et commenter chacune de ses communications.

En même temps qu'il se livrait à ces recherches, il publiait nombre d'articles intéressants du Dictionnaire de Wurtz, dont il avait accepté de diriger la publication à la mort de son ami.

Il revoyait tous les articles de ses collaborateurs, et rédigeait ceux qui présentaient une réelle importance théorique.

Il avait été l'un des fondateurs de la Société Chimique. Il ne cessa jamais de s'y intéresser. Membre des plus assidus à ses travaux, il fut un de ceux qui contribuèrent énergiquement à son développement matériel et à rendre ses séances intéressantes. Il y manquait très rarement, apportant toujours sans passion son opinion autorisée dans les discussions.

Il aimait peu à se prodiguer en dehors de son laboratoire, tenant à conserver le meilleur de son temps aux travaux de recherches. Il avait cependant accepté de faire partie de la Commission des arts chimiques à l'Exposition de 1900 et de la Commission des alcools au Ministère des finances.

Ses collègues l'avaient appelé à la présidence effective de ces commissions, et là encore l'étendue de ses connaissances lui assurait un rôle prépondérant.

Ce fut également Friedel qui suggéra à Wurtz l'idée de la fondation de l'Association française pour l'avancement des sciences, sur le modèle de l'Association scientifique anglaise.

Il en fut toujours un des membres actifs et éminents.

Parlant l'anglais et l'allemand comme sa langue maternelle, il suivait aussi assez régulièrement les réunions de l'Association britannique.

Au Congrès international de chimie réuni à Paris en 1889, une section spéciale fut créée pour s'occuper de la nomenclature chimique et en préparer la réforme. Elle choisit Friedel comme président.

En 1894, il dirigeait également les travaux du Congrès réuni à Genève, où furent discutés les premiers points définitivement acquis. Enfin, à la sous-commission parisienne, sous sa direction éclairée, cette nomenclature s'élaborait lentement mais sûrement, quand la mort est venue le surprendre.

J'ajouterai encore qu'il ne manqua jamais au pieux devoir d'écrire, pour le Bulletin de la Société chimique, les biographies des chimistes éminents, ses amis, qui furent enlevés à la Science avant lui.

Celles de Wurtz, de Salet, de Silva, d'Alphonse Combes et de Schutzenberger, écrites dans un style simple, clair et élevé, sont de véritables monuments élevés à leur mémoire et resteront des modèles du genre.

III

Il ne recherchait pas les honneurs, qui sont venus le trouver par la seule force de son mérite, et sans démarches de sa part.

Chevalier de la Légion d'Honneur en 1869, il était officier depuis 1886. Il fut sur le point d'être nommé commandeur à la grande promotion du Centenaire de l'Institut ; il s'effaça pour laisser passer un collègue plus jeune. On lui avait promis de le nommer à la première occasion ; il fut oublié et n'en reparla plus.

Il était également décoré de nombreux ordres étrangers : membre d'honneur de la Société chimique allemande, de la Chemical Society, de l'Académie royale de Belgique, etc... Ce sont là des titres honorifiques très élevés, auxquels de rares chimistes français seuls sont parvenus.

Il avait été lauréat de la médaille Davy, la plus haute récompense chimique que puisse décerner la Société royale de Londres.

Plus connu certainement à l'étranger qu'en France, toutes proportions gardées, il dut chez nous lutter constamment pour obtenir les crédits nécessaires à ses recherches et à celles de ses élèves. Il comblait quelquefois de sa poche le déficit, et n'hésitait jamais à contribuer pour sa part à alimenter la caisse de son laboratoire.

D'une bonté qui confinait à la faiblesse envers les autres, il était pour lui même d'une excessive rigueur. Il consentait à perdre le plus précieux de son temps à écouter ses élèves, même dans leurs idées les moins intéressantes, et c'est à peine s'il s'accordait un repos suffisant.

Le premier au laboratoire il en partait généralement le dernier. Travailleur infatigable, il avait pour la recherche scientifique une véritable passion.

Ce fut avec un grand chagrin qu'il dut se résoudre à abandonner son cours au mois de mars dernier ; il devait mourir le 20 avril. Quant à cesser ses recherches, il refusa énergiquement, déclarant qu'il mourrait, s'il le fallait, à son poste, au laboratoire.

Il avait, surtout dans le dernier mois de sa vie, des crises d'asystolie fréquentes. Elles ne l'empêchaient point de venir tous les jours à la Sorbonne.

Dans les derniers jours qu'il y vint, il eut même une attaque très grave qui faillit l'enlever.

Aussitôt la crise passée, il rassura lui-même ceux qui l'entouraient et revint le lendemain comme si rien ne s'était passé.

A son départ pour le midi, alors qu'il était déjà irrémédiablement perdu, il espérait revenir aussitôt les vacances passées. C'était la première fois qu'il les prenait complètes.

L'avant veille même de sa mort, il donnait encore des ordres en vue de son retour prochain et d'une conférence qui devait être faite à son laboratoire.

On peut dire, sans crainte d'être taxé d'exagération, que sa disparition a été une perte considérable pour l'Enseignement, pour la Science et pour le Pays.

Elève, ami et collaborateur de Wurtz, il l'avait remplacé comme chef d'Ecole, et il assista au triomphe des idées pour lesquelles il avait si vaillamment combattu.

Ardent dans la lutte, pendant laquelle d'ailleurs il ne se départit jamais de son habituelle courtoisie, il eut le triomphe modeste et ne songea point à faire ressortir le rôle important qu'il avait joué.

Il aimait surtout à se rappeler les heures passées au travail, les émotions qu'il avait ressenties aux jours de ses importantes découvertes.

Il se plaisait à évoquer le souvenir des chers disparus, ses élèves ou ses amis : Couper, Henninger, Silva, Georges Salet, Alphonse Combes, Paul Schutzenberger.

Il leur consacrait un véritable culte dans sa mémoire.

Les auditeurs de son cours à la Faculté savent de quelle voix émue il rappelait leurs travaux, et quelle émotion sincère on sentait alors sous sa parole un instant hésitante.

Au début de ses leçons, lorsqu'il exposait les théories de Kékulé, il n'oubliait jamais de rappeler que son ami de laboratoire, Couper, avait eu les mêmes conceptions que le chimiste allemand, et que la mort seule l'avait empêché de les exposer complètement.

Maintenant que les temps de lutte pour la théorie atomique sont passés, sa mort semble clore une époque de la chimie française.

Deux noms resteront indissolublement unis dans l'histoire de cette époque. Ils seront le titre d'un de ses plus beaux chapitres : Wurtz et Friedel.

RÉSUMÉ CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX DE CHARLES FRIEDEL

1856.

1. Sur un cristal de diamant hémitrope. Dufrénoy. *Traité de minéralogie*, 2e edition, t. II, p. 92.
2. Sur deux cristaux de zircon basés. *Annales des Mines*, 5e série, t. IX, p. 629.

1857.

3. Note sur la constitution des acétones. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 1013.

1858.

4. Sur la production des acétones mixtes. *C. R.*, t. XLVII, p. 552.
5. Action du perchlorure de phosphore sur la butyrone et sur le méthylbenzoyle. *B. soc. ch.*, t. I, p. 3 .

1859.

6. Sur quelques nouveaux dérivés de l'acétone. *B. soc. ch.*, t. I, p. 27.
7. Electrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau. *B. soc. ch.*, t. I, p. 59.

1860.

8. Sur la pyroélectricité dans les minéraux bons conducteurs de l'électricité. L'*Institut*, 28me année, p. 420.

1861.

9. Sur le dimorphisme du sulfure de zinc. *C. R.*, t. LII, p. 983.
10. Sur l'acide bromobutyrique et sur un nouvel acide qui en dérive (avec M. Machuca). *C. R.*, t. LII, p. 1027.
11. Mémoire sur l'acide lactique (avec M. Wurtz). *C. R*, t. LII, p. 1067 et *Ann. chim. et phy.* 3me série, t. LXIII, p. 101.
12. Transformation de l'acide propionique en acide lactique (avec M. Machuca). *C. R.*, t. LIII, p. 408 et *Bull. de la soc. chim.*, 1861, p. 93.
13. Sur les acides dibromopropionique et dibromobutyrique (avec M. Machuca). *Bull. de la soc. chim.*, 1861, p. 116.

1862.

14. Action de l'ammoniaque sur l'acide bromobutyrique (avec M. Machuca). *C. R.*, t. LIV, p. 200.
15. Transformation de l'hydrure de benzoyle en alcool benzoïque, *Bull. soc. chim.*, 1862, p. 18.
16. Transformation des acétones et des aldéhydes en alcools. *C. R.*, t. LV, p. 53, *Bull. soc. chim.*, 1863, p. 247.

1863.

17. Sur quelques combinaisons organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élément (en commun avec M. Crafts). *C. R.*, t. LVI, p. 590 et *Bull. soc. chim.*, 1863, p. 174.
18. Sur le même sujet (en commun avec M. Crafts). *Bulletin de la société chimique*, 1863, p. 238.
19. Action des alcools sur les éthers composés (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LVII, p. 877, *Bull. soc. chim.*, 1863, p. 597.
20. Sur la production de l'éther mixte éthylamylique et sur l'éthérification (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LVII, p. 986 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. II, p. 100.

1864.

21. Nouveau procédé de préparation de l'allylène. *C. R.*, t. LIX, p. 294 et *B. soc. chim.*, 2me série, t. II, p. 96.
22. Action du perchlorure de phosphore sur la pinacone. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. II, p. 82.

1865.

23. Action du brome sur l'alcool isopropylique et sur l'iodure d'isopropyle. *C. R.*, t. LX, p. 346. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. III, p. 250.
24. Synthèse nouvelle de l'acétone. *C. R.*, t. LX, p. 930.

25. Sur le silicium méthyle et sur les éthers méthylsiliciques (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LX, p. 970 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. III, p. 356.
26. Sur un nouvel alcool dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LXI, p. 792.

1866.

27. Sur l'adamine, nouvelle espèce minérale. *C. R.*, t. LXII, p. 692. *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. V, p. 433.
28. Sur l'alcool isoamylique. *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. V, p. 322.
29. Sur les cristaux de sulfure de zinc obtenus par M. Sidot. *C. R.*, t. LXII, p. 1001.

1867.

30. Forme cristalline et composition du fluosilicate de magnésie. *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. VII, p. 97.
31. Sur un nouvel hydrocarbure (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. LXIII, p. 1083, *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. VII, p, 65.
32. Sur un anhydride mixte silico-acétique (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. LXIV, p. 84 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. VII, p. 213.
33. Sur quelques combinaisons du silicium et sur les analogies de cet élément avec le carbone (avec M. Ladenburg)· *C. R.*, t. LXIV, p. 359 et *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. VII, p. 322.
34. Sur un mercaptan silicique (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. XLIV, p. 1095 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t VII, p. 472.
35. Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone (avec M. Ladenburg). *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. VIII, p. 146.

1868.

36. Sur l'iodure de silicium. *Bulletin de la soc. chim.*, 2me série, t. IX, p. 1.
37. Action du bromure de silicium sur l'éther silicique. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. IX, p. 1.
38. Sur un oxychlorure de silicium (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. LXVI, p. 530.
39. Action du brome sur l'éther silicique (avec M. Ladenburg). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. VIII, p. 177.
40. Sur les dérivés d'un radical silico-allyle (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. LXVI, p. 816.
41. Sur l'iodure de silicium et sur le silici-iodoforme, *C. R.*, t. LXVII, p. 98 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. X, p. 82.
42. Sur un nouveau mode de production de l'acétényIbenzine et sur les homologues de l'acétylène. *C. R.*, t. LXVII, p. 1192 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XI, p. 2 et 3.

1869.

43. Action de l'étincelle électrique sur l'hydrogène silicié. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XI, p. 2.
44. Forme cristalline de la benzine bibromée. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XI, p. 38.
45. Hexaiodure de silicium. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XI, p. 186.
46. Action de l'acide chlorhydrique sur les acides en présence de l'anhydride phosphorique. *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. XI, p. 187.
47. Sur la série éthylique du silicium (avec M. Ladenburg. *C. R.*, t. LXVIII, p. 420 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XII, p. 92.
48. Théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique. *C. R.*, t. LXVIII, p. 1557 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t XII, p. 81.
49. Modifications à la notion d'homologie. *Bull. de la soc. chim.*, 2me série, t. XII, p. 426.
50. Recherches sur les acétones et les aldéhydes. *Annales de chimie et de physique*, 2me série, t. XVIII, p. 310.
51. Sur les propriétés pyro-électriques des cristaux bons conducteurs de l'électricité. *Annales de chimie et de physique*, 4me série, t. XVII, p. 79.
52. Hexabromure de silicium. *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 715 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIII, p. 3.
53. Hexachlorure de silicium. *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 747.

1870.

54. Préparation de l'oxyde d'amyle. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIII, p. 2.
55. Action du sodium sur l'oxyde d'amyle. *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 482.
56. Chlorobromure de propylène (avec M. Silva). *Berichte der deutschen, chem. Geselis.*, t. II, p. 484.
57. Sur l'acide silicopropionique (avec M. Ladenburg). *C. R.*, t. LXX, p. 1407.
58. Recherches sur les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques (avec M. Crafts). *Annales de chimie et physique*, 4me série, t. XIX, p. 47.
59. Sur une trichlorhydrine titanique (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIX, p. 98 et *Berichte der deutschen chemischen, Gesellsch.*, t. III, p. 680.
60. Action de l'argent sur la monochlorhydrine de la glycérine. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIV, p. 179.

1871.

61. Action du chlore sur le propylène chloré (avec M. Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XV, p. 4.
62. Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, sur l'iodure de méthyle et sur l'iodure d'éthyle (avec M. Silva), *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XV, p. 6.

63. Hexachlorure et hexabromure de silicium. *C. R.*, t. LXXIII, p. 497 et 1011 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVI, p. 244.
64. Action du chlore sur divers corps de la série en C^3 et isomères de la trichlorhydrine (avec M. Silva), *C. R.*, t. LXXIII, p. 955.
65. Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle (avec M. Silva). *C. R.*, t. LXXIII, p. 1379 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVI, p. 3.
66. Sur le silicichloroforme et sur les composés qui en dérivent (avec M. Ladenburg). *Annales de chimie et physique*, 4me série, t. XXIII, p. 430.

1872.

67. Transformation de l'iodure de silicium en éther silicique. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVII, p. 290.
68. Sur l'isomorphisme supposé de l'azotate de sodium et du spath d'Islande, *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVII, p. 484.
69. Action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène (avec M. Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVII, p. 98 et 193.
70. Action de l'argent sur le chloroiodure d'éthylène (avec M. Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVII, p. 242.
71. Action de l'eau sur le méthylchloracétal chloré et de la potasse alcoolique sur la trichlorhydrine (avec M. Silva) *Bull. soc. chim.*, 2me série, t XVII, p. 386.
72. Sur le chlorobromure et le chloroiodure de propylène (avec M. Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVII, p. 532.
73. Action du chlorure d'iode sur le chloroforme et sur les iodures des radicaux alcooliques et du brome sur le chloroforme (avec Silva). *Bull. soc. chim*, 2me série, t. XVII, p. 537.
74. Sur les isomères de la trichlorhydrine. Reproduction de la glycérine (avec M. Silva). *C. R*, t. LXXIV, p. 805.
75. Sur la trichlorhydrine (avec Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XVIII, p. 7.
76. Sur un nouveau propylène bichloré (avec Silva). *Bull. soc. chim*, 2me série, t. XVIII, p. 50 et *C. R.*, t. LXXV, p. 81.
77. Sur le silici-iodoforme et sur l'iodure de silicium. *Ann. chim. et phys.*, 4me série, t. XXV, p. 423.
78. Sur un mercaptan silicique et sur le chlorobromure de silicium (avec M. Ladenburg), *Ann. chim. et phys.*, 4me série, t XXVII, p. 416.
79. Sur un anhydride mixte silico-acétique (avec M. Ladenburg), *Annales chim. et phys.*, 4me série, t. XXVII, p. 428.

1873.

80. Action de l'oxychlorure de phosphore sur la pinacone, et du perchlorure sur la pinacoline (avec Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIX, p. 98.
81. Sur un nouvel alcool tertiaire. Méthode générale de préparation d'une série d'alcools tertiaires (avec Silva), *C. R.*, t LXXVI, p 226 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t XIX, p 98 et 146.
82. Production d'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux (avec Silva), *C. R.*, t. LXXVI, p. 1545 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIX, p. 481.
83. Production de la glycérine en partant du propylène (avec Silva). *C. R.*, t. LXXVI, p. 1594 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XX, p. 98.
84. Méthode de préparation de la pinacone (avec Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIX, p. 289.
85. Sur un acide isomérique de l'acide valérianique (avec M. Silva). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XIX, p. 193 et t. XX p 50. *C. R.*, t. LXXVII, p. 48.
86. Sur la delafossite, nouvelle espèce minérale, et sur la reproduction artificielle de l'atacamite, *C. R.*, t. LXXVII, p. 211 et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t XX, p. 99.
87. Production du sesquichlorure de carbone par l'action du zinc au soleil sur le chlorobromure de carbone CCl^3Br. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XX, p 481.
88. Analyse d'un tellurure d'or et d'argent d'Asie-Mineure. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XX, p. 481 et *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p. 254.
89. Sur la tridymite. *Bull. soc. chim.*, t. XX, p. 532.
90. Sur les isoméries dans le groupe des composés en C^3. *Association française pour l'avancement des Sciences.* Session de Bordeaux, p. 371.

1874.

91. Sur la formule de la pinacoline. *Bull. soc. chim*, 2me série, t. XXI, p. 98.
92. Sur quelques réactions des chlorures de titane. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXI, p. 145.
93. Sur un oxychlorure de titane (avec M. J. Guérin). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXI, p. 241 et t. XXII, p 481.
94. Réaction du sulfate d'alumine sur le fluorure de calcium. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXI, p. 241.
95. Sur les bromo-iodures d'éthylène isomériques. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXI, p. 435 et t. XXII, p. 106 et *C. R.*, t. LXXVIII, p. 164.
96. Formation de l'iodure d'éthylidène par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXII, p 2 et 110.
97. Sesquioxyde de titane cristallisé (avec M Guérin). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXII, p. 482.
98. Sur les relations pouvant exister entre les propriétés thermoélectriques et la forme cristalline. *C. R.*, t LXXVIII, p. 508 et *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p. 245.
99. Sur la delafossite. *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p 384.

1875.

100. Action du chlore sur l'oxyde de méthyle. *Bull. soc. chim.*, t. XXIII, p. 386.

101. Sur l'existence d'un acétal pentachloré dans les résidus de préparation du chloral. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXIII, p. 433.

102. Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique et sur les combinaisons moléculaires. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXIII, p. 529, t. XIV, p. 160 et 241 et *C. R.*, t. LXXXI, p. 152 et 236.

103. Azoture de titane (avec Guérin). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXIV, p. 530.

104. Sur quelques combinaisons du titane (avec Guérin). *C. R.*, t. LXXXI, p. 889.

105. Séparation du fer et du titane (avec Guérin). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXIII, p. 289.

106. Sur quelques altérations des agates et des silex. *C. R.*, t. LXXXI, p. 979 et *Annales de chim. et phys.*, 5me série, t. VII, p. 540.

1876.

107. Forme cristalline de l'azotite de baryum et du camphre monobromé. *Bull. soc. chim.*, t. XXV, p. 49.

108. Sur l'identité de la gastaldite et du glaucophane. *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXV, p. 146.

109. Sur quelques combinaisons du titane (2me note avec Guérin). *C. R.*, t. LXXXII, p. 509. *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Nantes, p. 430 et *Annales de chimie et de physique*, 5me série, t. XIII, p. 24.

110. Sur les phosphates et arséniates hydratés de cuivre et de zinc (avec Sarasin). *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXV, p. 482.

111. Sur la constitution du phosphite d'éthyle avec M. Guérin. *Session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences* et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXVI, p. 1.

112. Sur l'oxyde de méthyle monochloré. *Session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences* et *Bull. soc. chim.*, 2me série, t. XXVI, p. 386.

113. Sur la thermo-électricité produite au contact d'un corps bon conducteur et d'un corps mauvais conducteur de l'électricité. *Session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences.*

114. Sur des cristaux de fer oxydulé présentant une déformation singulière. *C. R.*, t. LXXXIII, p. 996.

1877.

115. Sur l'oxyde de méthyle monochloré. *C. R.*, t. LXXXIV, p. 247 et *Bull. soc. chim.*, 2, p. 171.

116. Sur une méthode générale de synthèse d'hydrocarbures et d'acétones (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LXXXIV, p. 1392 et 1450.

117. Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones (avec M. Crafts). *C. R.*, t LXXXV, p. 74.

118. Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone (avec MM. Craffts et Ador). *C. R.*, t. LXXXV, p. 673.

119. Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, 1, p. 482.

120. Action du chlorure d'aluminium sur divers chlorures et carbures *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 530, t. II, p. 50, sur l'hexaméthylbenzine, t. II, p. 147 et 520.

121. Action de l'oxychlorure de carbone sur la benzine (avec Crafts et Ador). *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 482.

1878.

122. Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine et sur le toluène (avec M. Crafts). *C. R.*, t. LXXXVI, p. 884.

123 Fixation directe de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'anhydride phtalique sur la benzine ; synthèse de l'acide benzoïque, de l'hydrure de sulfophényle et de l'acide benzoylbenzoïque (avec M. Crafts). *C. R.*, t LXXXVI, p 1368.

124. Action du chlorure de cyanogène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 2.

125. Formation d'anthraquinone par l'action du chlorure de phtalyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t I, p 49

126. Synthèse du phénol par oxydation de la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 99.

127. Synthèse du crésylol et de l'acide benzoïque. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 242.

128. Formation du disulfure de phénylène par l'action du protochlorure de soufre sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 434.

129. Formation du durol dans l'action du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 481.

130. Action de SO^2 sur un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 530 et t. II, p. 1.

131. Action de l'anhydride acétique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t II, p. 2.

132. Action des chlorures métalliques sur un mélange de chlorure de benzyle et de benzine. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 146.

133. Orthotoluidine sur un mélange fondu de chlorhydrate d'aniline et de chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 531.

134. Analyse de l'adamine du Laurium. *Bull. soc. minéral.*, t I, p. 31.

135. Sur un pyroxène artificiel. *Bull. soc. minéral.*, t. I, p. 106.

1879.

136. Sur quelques dérivés du durol (α tétraméthylbenzine) (avec Crafts et Ador). *C. R.*, t. LXXXVIII, p. 880.

137. Transformation du styrolène bromé en méthylbenzoyle. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 114 et 613.

138. Méthylbenzoyle formé par l'oxydation ménagée de l'éthylbenzine. *Bull. soc. chim.*, t II, p. 547 et 615.

139. Fixation du méthyle sur la diméthylaniline sous l'influence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 194 (avec M. Crafts).

140. Fixation directe de O et S sur la benzine et le toluène *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 463 (avec M. Crafts).

141. Formation du benzonitrile par l'action de $(CAz)^2$ sur la benzine en présence de Al^2Cl^6. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 547 (avec M. Craffts).

142. Sur la pyroélectricité dans la topaze, la blende et le quartz. *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 31.

143. Sur les houppes des cristaux polychroïques. *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 78.

144. Minéraux associés au diamant dans l'Afrique australe *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 197.

145. Sur la forme cristalline de la guéjarite. *Bull. soc. minéral.*, t II, p. 203.

146. Reproduction artificielle du quartz cristallisé (avec M. Sarasin). *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 113 et *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 481.

147. Sur la composition de la hopeïte (avec M. Sarasin). *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 153 et *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 114.

148. Sur la production artificielle d'une matière feldspathique (avec M. Sarrasin). *Bull. soc. minéral.*, t. II, p. 158.

149. Soufre cristallisé dans le système triclinique. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 114.

1880.

150. Synthèse de l'hexaméthylbenzine et de l'acide mellique (avec M. Crafts). *C. R.*, t. XCXI, p. 257 et *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 626.

151. Préparation d'un isomère de la trichlorhydrine. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 129.

152. Synthèse de l'acide benzinopentacarbonique *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 627.

153. Action du brome sur le diphénylméthane (avec M. Balsohn). *Bull soc. chim.*, t. I, p. 337.

154. Action du diphénylméthane monobromé sur l'ammoniaque. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 587 (avec M. Balsohn).

155. Nouvelle synthèse de l'acide diphénylacétique. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 589 (avec M. Balsohn).

156. Sur les produits d'oxydation de la triéthylbenzine. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 627 et 635 (avec M. Balsohn).

157. Sur un silicate artificiel ressemblant à l'orthose (avec M. Sarasin). *Bull. soc. minéral.*, t. III, p. 25.

1881.

158. Sur les combinaisons de l'anhydride phtalique avec les hydrocarbures de la série de la benzine (avec M. Crafts). *C. R.*, t. XCII, p. 833 et *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 503.

159. Sur un hydrocarbonate d'aluminium et de sodium. *Bull soc. chim.*, t. I, p. 227.

160. Action du bromure d'éthylène sur le toluène en présence de Al^2Cl^6. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 52 (avec M. Balsohn).

161. Action de SO^4H^2 sur le phényl acétylène. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 54 (avec M. Balsohn).

162. Action de l'anhydride phtalique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 290 (avec M. Crafts).

163. Action du tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 1 (avec M. C Vincent).

164. Sur la production par voie aqueuse du feldspath orthose (avec M. Sarasin). *C. R.*, t. XCII, p. 1374 et *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 191.

165. Sur un nouveau gisement de dawsonite et sur la formule de ce minéral. *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 28

166. Notice nécrologique sur M. Adam. *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 143.

167. Notice nécrologique sur M. Henri Sainte Claire Deville. *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 187.

168. Forme cristalline de l'acétate de benzhydrol. *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 228.

169. Sur la production de la mellite cristallisée (avec M. Bahlsohn). *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 26 et *Bull. soc. chim.*, t. I, p. 227.

170. Reproduction de la phosgénite (avec M. Sarasin). *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 175.

171. Forme cristalline du sélénite de cuivre (avec M. Sarasin). *Bull. soc. minéral.*, t. IV, p. 225.

172. Formation artificielle du feldspath, de la tridymite, de la chalkoménite, et de la phosgénite. *Bull. soc. chim.*, t. II, p. 65.

1882.

173. Action du chlorure d'aluminium sur un mélange de toluène et de chlorure de benzyle. *Bull. soc chim.*, t. XXXVII, p. 530.

174. Réclamation de priorité au sujet du triphényl-méthane. *Bull. soc. chim.*, t. XXXVII, p. 3.

175. Préparation de triphénylméthane (avec M. Grafts). *Bull. soc. chim.*, t. XXXVII, p. 6.

176. Action décomposante du chlorure d'aluminium sur les carbures du pétrole (avec M. Grafts). *Bull. soc. chim.*, t. XXXVII, p. 49.

177. Sur la brucite de Cogne (Vallée d'Aoste). *Bull. soc. minéral.*, t. V, p. 321.

178. Sur la pyroélectricité du quartz (avec M. Jacques Curie). *Bull. soc. minéral.*, t. V, p. 282.

179. Sur la synthèse de la leadhillite. *Bull. soc. minéral*, t. V, p. 121.

1883.

180. Sur la pyroélectricité dans la blende, le chlorate de sodium et la boracité (avec M. Jacques Curie). *C. R.*, t. XCVII, p. 61 et *Bull. soc. min*, t. VI, p. 191.
181. Sur la reproduction de l'albite par voie aqueuse (avec M. Sarasin). *C. R.*, t. XCVII, p. 290.
182. Sur la pyroélectricité du quartz (avec M. J. Curie). *C. R.*, t. XCVIII, p. 1262 et 1389.
183. Ethers phtaliques. *Bull. soc. chim.*, t. XXXIX, p. 562.
184. Action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XXXIX, p. 195.
185. Action du chlorure d'aluminium sur la benzine à 200° (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XXXIX, p. 306.
186. Combustion du diamant, *Bull. soc. chim*, t. XL, p. 514 et t. XLI, p. 100.
187. Expériences de M. Spring relatives à l'action de la pression sur les corps solides en poudre. *Bull. soc. chim.*, t. XL, p. 526.
188. Préparation de l'aluminium-phényle (avec M. Craffts). *Bull. soc. chim.*, t. XL, p. 162.
189. Action du chloroforme sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (avec MM. Craffts et Vincent). *Bull. soc. chim.*, t. XL, p. 97.

1884.

190. Discours prononcé aux funérailles de Wurtz. *C. R.*, t. XCVIII, p. 1199.
191. Action de la chaleur sur une solution de sulfate de cuivre. *Bull. soc. chim.*, t. XLI, p. 418.
192. Notice nécrologique sur A. Wurtz. *Bull. soc. chim.*, t. XLI, p. 529.
193. Synthèse du ditolylméthane (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLI, p. 273.
194. Action du chlorure de méthylène sur le toluène et sur la benzine (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLI, p. 322.
195. Synthèse du diphénylméthane chloré (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLI., p. 370.
196. Décomposition des acides sulfoniques à l'aide de l'acide sulfurique hydraté (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLI, p. 66.
197. Sur la formule de la friedelite. *Bull. soc. minér.*, t. VII, p. 71.

1885.

198. Sur l'action décomposante exercée par le chlorure d'aluminium sur certains hydrocarbures (avec M. Crafts). *C. R.*, t. C, p. 692 et *Bull. soc., chim.*, t. XLIII, p. 196.
199. Réponses aux remarques de M. Troost, à propos de l'hydrate de chloral. *C. R.*, t. C, p. 891 et *Bull. soc. chim.*, t. XLIII, p. 269.
200. Action de l'aluminium sur le chlorure d'aluminium (avec M. S. Roux). *C. R.*, t. C, p. 1191.
201. Sur une méthode d'analyse applicable à des mélanges d'hydrocarbures de la série aromatique (avec M. Crafts). *C. R.*, t. CI, p. 1218.
202. Action du brome sur l'hexaméthyl-benzine (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLIII, p. 2.
203. Action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLIII, p. 50.
204. Action du chlorure de benzyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLIII, p. 53.
205. Action du chlorure de méthyle sur l'orthodichlorobenzine en présence du chlorure d'aluminium, avec M. Crafts, t. XLIII, p. 305 et t. XLV, p. 290.
206. Formation d'anthracènes méthylés (avec M. Crafts), *Bull. soc. chim.*, t. XLIV, p. 97.
207. Notice sur la vie et les travaux de A. Wurtz. *Bull. soc. chim.*, t. XLIII, p. 1-LXXX, fascicule supplément.
208. Sur la pyroélectricité de la topaze, (avec M. Jacques Curie). *C. R.*, t. C. p. 213, *Bull. soc. minéralog.*, t. VIII, p. 16.
209. Sur la pyroélectricité de la scolizite, (avec M. A. de Grammont). *Bull. soc. minéralog.*, t. VIII, p. 75.
210. Sur la cristallisation de la calcite en présence d'une solution de chlorure de calcium. *Bull. soc. minéralog.*, t. VIII, p. 304 et B.
211. Production du carbonate de calcium cristallisé (avec M. E. Sarasin), t. XLIV, p. 50.

1886.

212. Action du chlorure de méthyle sur l'orthodichlorobenzène en présence du chlorure d'aluminium, (avec M. Crafts). *Bull. soc. chim.*, t. XLV, p. 290.
213. Rubis artificiel, *Bull. soc. chim.*, t. XLVI, p. 242.
214. Observation sur une note de M. Wirouboff sur l'isomorphisme. *Bull. soc. minéral.*, t. IX, p. 121.
215. Reproduction de la Wollastonite, *Bull. de la soc. minéral.*, t. IX, p. 193.

1887.

216. Remarques à propos d'une communication de M. J.A. Muller sur une nouvelle classe de ferro et de ferricyanures, *C. R.*, t. CIV, p. 995.
217. Forme cristalline de la quercine. *C. R.*, t. CV, p. 95.
218. Sur la forme cristalline de la cinchonamine. *C. R.*, t. CV, p. 985.
219. Nouveaux procédés d'attaque de certains minéraux. *Bull. soc. chim.*, t. XLVII, p. 369.
220. Analyse et synthèse de la topaze (avec M. E. Sarasin). *Bull. soc. chim.*, t. XXXX, p. 737.

1888.

221. Sur la densité de vapeur du chlorure d'aluminium et sur le poids moléculaire de ce composé (avec M. Crafts). *C. R.*, t. CVI, p. 1764 et *Bull. soc. chim.*, t. L, p. 2.
222. Sur la densité du chlore et sur la densité de vapeur du chlorure ferrique (avec M. Crafts). *C. R.*, t. CVII, p. 301.
223. Sur la densité de vapeur du perchlorure de gallium (avec M. Crafts). *C. R.*, t. CVII, p. 306.
224. Synthèse de l'aurine. *Bull. soc. chim.*, t. L, p. 2.
225. Formule de l'acide camphorique. *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 132.
226. Sur une macle nouvelle du quartz. *Bull. soc. minéral.*, t. XI, p. 29.
227. Sur un gisement de diamants et de saphirs d'Australie. *Bull. soc. minéral.*, t. XI, p. 64.

1889.

228. Sur l'acide méso-camphorique. *C. R.*, t. CVIII, p. 978. *Bull. soc. chim.*, 1889, t. I, p. 466.
229. Sur la décomposition des acides sulfoconjugués avec l'aide de l'acide phosphorique. *C.R.*, t. CIX, p. 95.
230. Constitution de l'acide camphorique. *Bull. soc. chim.*, 1889, t. I, p. 83.
231. Dimorphisme de l'acide camphorique gauche, 1889, t. I, p. 594.
232. Attaque de la chromite par le sulfate de calcium. 1889, t. II, p. 2.
233. Action de l'acide iodhydrique sur l'acide camphorique, 1889, t. II, 786.
234. Méthode nouvelle pour régénérer les hydrocarbures de leurs combinaisons sulfoconjuguées, 1889, t. II, p. 175 avec M. Crafts.

1890.

235. Notice sur la vie et les travaux de R. D. Silva, 1890, t. III, *Bull. soc. chim.*
236. Sur l'acide camphorique. *Bull. soc. chim.*, 1890, t. III, p. 849.
237. Sur l'isomérie des hexachlorures de benzine. *Bull. soc. chim.*, 1890, t. IV, p. 103.
238. Sur la formule de la benzine. *Bull. soc. chim.*. 1890, t. IV, p. 786.
239. Electrolyse de l'acide tartrique. *Bull. soc. chim.*, 1890, t. III, p. 52, avec Ch. Combes et A. Combes, et *Bull. soc. chim.*, 1890, t. III, p. 770.
240. Action des alcalis et des terres alcalines, des silicates alcalins et de quelques solutions salines sur le mica : production de la néphéline, de l'amphigène, de l'orthose, de la sodalithe, de l'anorthite (avec Georges Friedel). *C. R.*, t. CX, p. 1170.
241. Action des alcalis et des silicates alcalins sur le mica, production de la nepheline, de l'amphigène, de l'orthose (avec Georges Friedel).
242. 1re note. *Bull. soc. minéralogique*, t. XIII, p. 129, et *Bull. soc. chim.*, 1890, t. III, p. 657.
243. 2e note. Production de l'amphigène et de la sodalithe (avec Georges Friedel). *Bull. soc. minéral.*, t. XIII, p. 182.
244. 3e note. Action de la chaux et du chlorure de calcium sur le mica (avec Georges Friedel) *Bull. soc. minéralog.*, t. XIII, p. 233, et *Bull. soc. chim.*, 1890, t. III, p. 850.
245. 4e note. Action de la soude et du sulfate de sodium sur le mica, (avec Georges Friedel). *Bull. soc. minéral.*, t. XIII, p. 238.

1891.

246. Sur les éthers camphoriques et iso-camphoriques et sur la constitution des acides camphoriques, *C. R.*, t. CXIII, p. 825.
247. Sur les hexachlorures de benzène. *Bull. soc. chim.*, 1891, t. V, p. 130.
248. Perfectionnement apporté au procédé Doyère pour l'analyse des gaz. *Bull. soc. chim.*, 1891, t. V, p. 545.
249. Sur la relation qni semble exister entre la symétrie de la molécule chimique, telle qu'elle est donnée par l'hypothèse du carbone tétraédrique, et la forme cristalline. *Bull. soc. chim.*, 1891, t. V, p. 836.
250. Sur la forme cristalline et sur les propriétés optiques de la nouvelle variété de soufre cristallisé de M. Engel. *C. R.*, t. CXII, p. 834.
251. Diamant creux. *Bull. soc. minéral.*, t. XIV, p. 7.
252. Sur la nesquehonite. *Bull. soc. minéral.* t. XIV, p. 60.
253. Sur une pyrite épigène renfermant du soufre. *Bull. soc. minéral.*, t. XIV, p. 230.
254. Action du sulfate de sodium et du carbonate de sodium sur le mica en présence de la soude (avec M. Georges Friedel). *Bull. soc. minéral.*, t. XIV, p. 69.

1892.

255. Observations relatives à une note de M. A. Colson sur le pouvoir rotatoire des sels de diamine. *C. R.*, t. CXV, p. 763.
256. Sur la notation stéréochimique, réponse à la deuxième note de M. A. Colson. *C. R.*, t. CXV, p. 994.
257. Sur l'éther camphorique de saponification. *Bull. soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 244.
258. Discussion sur le pouvoir rotatoire. *Bull soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 757 et 804.
259. Sur l'existence du diamant dans le fer météorique du Canon Diablo. *C.R.*, CXV, p. 1037 et *Bull. soc. minéralog.*, 1892, t. XV, p. 257.
260. Reproduction de la percylite. *Bull. soc. chim.*, 1892, t. VII, p. 164 et 662. *Bull. soc. minéralog.*, t. XV, p. 96.

261. Sur des cristaux de soufre contenus dans une pyrite épigène. *Bull. soc. minéral.*, t. XV, p. 96.
262. Sur une pierre de fronde canaque en péridot. *Bull. soc. minéral.*, t. XV, p. 256.

1893.

263. Sur la stéréochimie. *C. R.*, t, CXVI, p. 351.
264 Réponse à M. Colson relative à la constitution de l'anhydride acétyltartrique. *Bull.soc.chim.*, 1893, t. IX, p. 114.
265. Remarque sur la façon de M. Wirouboff d'envisager les corps en solution. *Bull. soc. chim.*, 1893, t. IX, p. 217 et 293.
266 Sur la métaldéhyde. *Bull. soc. chim.*, 1893, t. IX, p. 384.
267. Sur une matière colorante obtenue par l'action à chaud de l'oxychlorure de phosphore sur la méthylacétanilide. *Bull. soc. chim.*, 1893, t IX, p. 641.
268. Action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique et les éthers camphoriques. *Bull. soc. chim.*, 1893, t. IX, p. 5 et 27 (avec Alphonse Combes).
269. Sur la reproduction du Diamant. *C. R.*, t. CXVI, p. 224.
270. Sur le fer météorique du Canon Diablo. *C. R.*, t CXVI, p. 290.
271. Présence du diamant noir dans une météorite de l'Arizona. *Bull. soc. chim.*, 1893, t. IX, p. 4.

1894.

272. Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates. *C R.*CXIX, p.260 et *Bull. soc. chim.*, 1894, t. XI, p 115 et 1057.
273. Sur une acétone non saturée obtenue par la condensation de l'aldéhyde valérique, *Bull. soc. chim*, 1894, t XI, p. 419.
274. Notice sur la vie et les travaux de G. Salet. *Bull. soc. chim.*, 1894, t. II, p. 17 et 32.
275. Sur une nouvelle série de matières colorantes. *Bull. soc. chim.*, 1894, t. XI, p. 1027.
276. Nouveau procédé de synthèse des bases du groupe du pyrazol *Bull. soc. chim.*, 1894, t. XI, p. 115 avec Charles et Alphonse Combes.
277. Sur la composition de l'apophyllite. *C. R.*, t. CXVIII, p 1232 et *Bull. soc. minéral.*, t. XVII, p. 142.
278. Dégagement d'ammoniaque par diverses apophyllites pendant la calcination. *Bull. soc. chim.*, 1894, t. XI, p. 418.
279. Sur la boléïte artificielle. *Bull. soc. minéral.*, t. XVII, p. 6.
280. Sur la martite artificielle. *Bull. soc. minéral.*, t. XVII, p. 150.

1895.

281. Observations relatives à une note de M Lecoq de Boisbaudran sur la classification des éléments chimiques. *C. R*, t. CXX, p. 1103.
282 Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique, méthyl-2-butanal-4, observations relatives à la note de MM. Barbier et Bouveault. *C. R*, t. CXX, p. 1394.
283. Préparation des séléniophosphures d'argent, fer, plomb, cuivre, étain (avec M. Chabrié). *Bull. soc. chim.*, 1895, t. XIII, p. 163.
284. Recherche du fluor dans l'apophyllite. *Bull. soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 721.

1896.

285. Examen de quelques substances trouvées dans les fouilles faites à Abydos (Egypte). *Bull. soc. chim.*, 1896, t. XV, p. 982.

1897.

286. Notice sur la vie et les travaux d'Alphonse Combes. *Bull. soc. chim.*, 1897, t. XVII, p. 1 et 22.
287. Sur des matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes d'Abydos *Bull. soc chim.*, 1897, t. XVII, p. 544.
288. Analyse d'aiguilles métalliques et d'un savon calcaire trouvés dans les fouilles d'Abydos. *Bull. soc. chim.*, 1897, t. XVII, p 1012.

1898.

289. Action du chlorure d'aluminium sur les carbures saturés (avec M. A. Gorgeu). *Bull. soc. chim.*, 1898, t XIX, p. 370.
290. Notice sur la vie et les travaux de Paul Schutzenberger. *Bull. soc. chim.*, 1898, t. XIX, p. 1 et 43.

1899.

291. Analyse d'un silicate d'aluminium et de sodium. *Bull. soc. minér.*, t. XXII, p. 17.
292. Sur un nouveau minerai d'urane (avec M. Cumenge). *Bull. soc. minér.*, t. XXII, p. 26, *Bull. soc. chim.* 1899, t. XXI, p. 328.

SUPPLÉMENT A NOS CONNAISSANCES SUR L'AMARINE

Par le **Dr G. Scarlata.**

Bertagnini[1], en chauffant l'hydrobenzamide, obtenait une substance basique isomère: « l'Amarine » pour laquellr les Drs Japp et Robinson[2], Claus[3] et Fischer[4], d'après leurs expériences, ont successivement proposé les formules suivantes de constitution :

$$\text{I}\qquad \begin{matrix} C^6H^5 - C - AzH \\ \| \\ C^6H^5 - C - AzH \end{matrix} \rangle CH - C^6H^5$$

$$\text{II}\qquad \begin{matrix} C^6H^5 - CH - AzH \\ | \\ C^6H^5 - CH - Az \end{matrix} \rangle C - C^6H^5$$

$$\text{III}\qquad \begin{matrix} C^6H^5 - CH - AzH \\ | \\ C^6H^5 - C = Az \end{matrix} \rangle CH - C^6H^5$$

Ces discordances dans la constitution de l'Amarine m'ont amené à publier les résultats que j'ai obtenus en oxydant l'Amarine avec de l'eau de brome.

Oxydation de l'amarine. — J'ai traité l'Amarine en suspension dans l'eau par l'eau de brome, en agitant souvent, pendant huit heures, puis je laissai en repos pendant deux jours.

J'obtins de cette manière une solution limpide, incolore, présentant l'odeur caractéristique d'amandes amères, où flottait une matière jaune, que je séparai par filtration.

Les eaux mères furent traitées par de l'éther, qui, distillé, laissa une huile incolore ayant l'odeur d'amandes amères, qui présentait les caractères de l'aldéhyde beozoïque, par le composé fnsible à 152° qu'elle fournit avec la phénylhydrazine. La solution aqueuse concentrée au bain-marie laissa déposer un produit cristallin, qui, après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, se présenta en cristaux prismatiques blancs, brillants, fusibles vers 260°.

L'analyse de cette substance m'a donné les résultats suivants :

0,3106 gr. de substance ont donné : 0,1521 gr. de AgBr
0,3867 gr. de substance ont donné: 0,1294 gr. de H^2O

0,3214 gr. de substance ont donné :
20,5 cc. d'azote, à la pression de 151,9 mm. et à la température de 18°,5, c'est-à-dire :
Trouvé pour °/0 : Br = 20,83 ; C = 66,42 ; H = 5,16 ; Az = 7,24.
Ces résultats conduisent à la formule :
$C^{21}H^{18}Az^2$. HBr, c'est-à-dire au bromhydrate d'Amarine, lequel exige pour °/0 : Br = 21,10 ; C = 66,49 ; H = 5,01 ; Az = 7,38.

La solution, en effet, traitée avec les alcalis, se décompose et il se précipite de l'amarine libre que l'on caractérise par son point de fusion (100°) et ses cristaux.

Le produit de décomposition jaune, séparé déjà par filtration, fut purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, et l'on obtint ainsi de petites aiguilles jaunes fusibles à 92°.

L'analyse donna les résultats suivants :

0,1929 gr. de substance ont donné : 0,5918 gr. de CO^2 et 0,0891 gr. de H^2O

c'est-à-dire pour °/0 : C = 79,42 ; H = 5,13.

Le produit dissous dans l'alcool et traité avec un petit excès de la quantité calculée de chlorhydrate de phénylhydrazine, chauffé au bain-marie, fournit de petites aiguilles qui, mises à cristalliser dans le chloroforme fondent à 225°.

Le point de fusion du produit (92°) ; la réaction de la phénylhydrazine, le point de fusion de l'hydrazone correspondant (225°) et la composition centésimale démontrent clairement que la substance examinée est le benzyle :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - CO \\ | \\ C^6H^5 - CO \end{matrix}$$

En effet il exige pour °/0 : C = 80 ; H = 4,76.

Par conséquent, la décomposition peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$C^{21}H^{18}Az^2 + 2Br + 3H^2O = C^{14}H^{10}O^2 + C^7H^6O + 2AzH^4Br.$$

Palerme, avril 1899. Laboratoire de chimie de l'Institut technique.

(1) *Ann. der Chem. und. Pharm.* n. s. T. XII, pag. 12. — (2) *Jahres-Berichte*, 1882, 563.
(3) *Jahres-Berichte*, 1885, 950. — (4) *Ann.* 211, 217.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1898.

Par **M. E. Suais.**

(*Suite et fin*) (1).

IV. — Dérivés de l'anthracène

Nous signalerons en premier lieu un procédé qui permet la préparation de dérivés alcoylés de la β-amidoanthraquinone, substances sans grand intérêt par elles-mêmes mais qui pourront acquérir une certaine importance comme matières premières pour la préparation de dérivés de l'anthraquinone. Ce procédé consiste à chauffer les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques (2) avec l'acide sulfurique concentré. En chauffant, par exemple, l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque, à 175-180°, avec 10 parties d'acide sulfurique 66°B. on obtient la diméthyl β-amidoanthraquinone qui, lorsqu'on coule la liqueur sulfurique dans l'eau, se présente sous forme d'un précipité rouge floconneux (3) ; cristallisée dans la benzine ou le toluène elle fond à 181°. La formation de ce dérivé est due à une simple soustraction d'eau comme le montre l'équation suivante :

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO.OH\end{matrix}C_6H_4 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} - H^2O = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

Toutefois, cette réaction ne donne pas de très bons rendements. On obtient de meilleurs résultats en préparant d'abord le diméthylamidoanthranol par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque et oxydant ensuite ; les phases de cette réaction sont représentées par les schémas suivants :

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown CO.OH\end{matrix}C_6H_4 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown C(OH) \diagup\end{matrix}C_6H_3 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3 - Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

Les dérivés diméthylamidés des acides benzoyl — et benzylbenzoïque employés dans ces réactions ont été préparés et étudiés, d'une manière complète, par MM. Haller et Guyot.

Polyoxyanthraquinones. — Le procédé d'introduction de groupes OH dans l'anthraquinone ou ses dérivés au moyen de l'acide sulfurique riche en anhydride, a reçu de nouvelles applications. Ainsi, l'érythroxyanthraquinone traitée par l'acide sulfurique à 80 % SO^3, au-dessous de 40°, se transforme d'abord en un éther sulfurique de l'anthrarufine qui, sous l'action de l'eau à l'ébullition, donne naissance à l'anthrarufine (4).

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OH) \longrightarrow (OH)C_6H_3\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3(OH)$$

Si le traitement par l'acide sulfurique fortement fumant est effectué en présence de brome, il y a formation intermédiaire d'éthers sulfuriques bromés qui conduisent à des dérivés bromés polyhydroxylés (5).

L'anthrarufine peut, de plus, être préparée par cette méthode, en partant directement de l'anthraquinone. On introduit, par exemple, un mélange de

{ 50 k. d'anthraquinone
{ 20 k. d'acide borique desséché à 100°
dans 1000 k. d'acide à 80 % de SO^3

(1) Voyez *Moniteur scientifique*, juin 1899, p. 396. — (2) Haller et Guyot, CR, 126, 1248.
(3) Haller et Guyot, CR, 126, 1544. — (4) Bayer, DPA, 10103 ; 10 janvier 1898.
(5) Bayer, DRP, 99314 ; 28 avril 1898.

et on chauffe pendant trente-six heures à 100°. On laisse refroidir et on ajoute, en refroidissant,

1000 k. d'acide sulfurique 66 Bé

puis on coule dans l'eau. Il se forme un précipité, constitué par un éther sulfurique, qu'on filtre, lave et dissout dans la soude caustique diluée. On filtre la solution alcaline pour séparer l'anthraquinone non attaquée et le liquide filtré rendu acide par l'acide chlorhydrique est porté à l'ébullition : dans ces conditions, l'anthrarufine se précipite ; on filtre pour la recueillir (1).

On a préparé aussi des polyoxyanthraquinones sulfoconjuguées au moyen d'acides amidooxyanthraquinonesulfoniques en soumettant ceux-ci à l'action d'agents oxydants tels que les superoxydes, les sels ferriques, les persulfates, etc. C'est ainsi que les acides diamidodisulfoanthraflavique, diamidodisulfoisoanthraflavique et diamidoanthrachrysonedisulfonique traités par le bioxyde de plomb en milieu acide ont été transformés en polyoxyanthraquinones disulfonées (2). Il est vraisemblable que dans ces réactions les groupes OH se substituent aux groupes AzH^2 et que les polyoxyanthraquinones obtenues correspondent, quant à leur constitution, aux dérivés amidés qui ont servi à les préparer.

On a réussi, en partant de l'anthragallol, à former une tétraoxyanthraquinone contenant les quatre groupes OH dans le même noyau (3).

Cette oxydation s'effectue, à froid, par l'acide nitrique ; on introduit par exemple :

{ 5 k. d'anthragallol
{ 5 k. d'acide borique
dans 100 k. d'acide sulfurique 66 Bé

puis on ajoute, en maintenant la masse entre 10 et 20°

7 litres d'acide nitrique tel que 1 cc = 0,2 gr. de AzO^3H

L'oxydation est rapide ; elle est terminée lorsqu'une tâte se dissout en rouge, et non plus en vert, dans les alcalis ; on coule alors dans l'eau, on fait bouillir et on filtre la tétraoxyanthraquinone précipitée. Dans cette opération l'acide borique joue un rôle considérable, il protège les groupes hydroxyles et permet l'oxydation régulière ; sans lui l'anthragallol serait détruit car on sait, en effet, que l'acide nitrique l'attaque violemment. Cependant, on a réussi, en opérant à très basse température, à nitrer l'anthragallol (4) et on a pu obtenir le dérivé

qui se transforme facilement dans la modification isomère.

Composés azotés. — Les dérivés hydroxylés, autres que l'anthragallol, se nitrent d'ailleurs, en général, avec facilité. Ainsi la chrysazine traitée, en dissolution dans l'acide sulfurique concentré, par l'acide nitrique donne un dinitro (5) qui, selon toute vraisemblance, possède la constitution :

Ce dérivé dinitré donne par réduction un diamido constituant un colorant bleu. La réduction s'effectue de la manière suivante. On introduit

5 parties de dinitrochrysazine
dans { 500 » d'eau
{ 20 » de sulfure de sodium neutre

et on chauffe à 80-100°. La réduction est terminée quand la liqueur est devenue bleu pur ; on précipite le diamido par le sel marin (6) après refroidissement de la liqueur.

L'acide anthraflavique peut être transformé, dans une seule opération, en un dérivé à la fois nitré et sulfoné : on introduit

10 parties d'acide anthraflavique
dans 80-100 parties d'acide sulfurique à 10-20 % de SO^3

(1) Bayer, DPA, 10102 ; 4 juillet 1898. — (2) Meister, 10293 ; 8 septembre 1898.
(3) Bayer, 10503 ; 31 octobre 1898. — (4) Bamberger et Bœck, *Mon. f. chem.*, t. XVIII, p. 283.
(5) Bayer, DRP, 98639 ; 14 mars 1898. — (6) Bayer, DRP, 100138 ; 20 juin 1898.

et on chauffe à 100-120° jusqu'à solubilité complète dans l'eau ; on laisse refroidir, puis on ajoute 2 molécules d'acide nitrique lentement et à froid ; toutefois, vers la fin de l'opération on chauffe quelque temps à 40-60°. On coule dans l'eau, on filtre et on ajoute du sel marin : le sel de sodium d'un acide dinitrodisulfoanthraflavique se précipite (1). Cet acide soumis, en dissolution dans l'acide sulfurique dilué, à l'action du chlorure stanneux, à tiède, se convertit en acide diamidodisulfoanthraflavique que l'on précipite à l'état de sel de potasse par addition de chlorure de potassium (2).

L'acide isoanthraflavique peut, comme l'acide anthraflavique et par un procédé analogue, être transformé en un dérivé à la fois dinitré et disulfoné : on introduit

10 parties d'acide isoanthraflavique
dans 50-100 p. d'acide fumant à 10-20 % d'SO^3

et on chauffe à 110-120° ; dans ces conditions, il se forme un acide disulfonique dont le sel de potassium cristallise en petites tablettes jaunes et répond à la formule

$$C^{14}O^2H^4(OH)^2(SO^3K)^2.$$

Cet acide peut être nitré dans le milieu même où on l'a produit ; on obtient alors un dinitro qui par réduction fournit un acide diamidoisoanthraflavique disulfonique (3).

On a préparé également un acide diamidoanthrarufine disulfonique, à partir de l'anthrarufine, par sulfonation, nitration puis réduction (4) et par la même méthode un dérivé diamidédisulfoné de la chrysazine (5). Il est évident, dès lors, qu'on peut soumettre aux réactions précédentes un mélange d'anthrarufine et de chrysazine ; le traitement d'un tel mélange a conduit à l'observation que l'acide à 20 % de SO^3 sulfoconjugue la chrysazine plus rapidement que l'anthrarufine,

Les dérivés diamidés obtenus dans les réactions précédentes sont des colorants bleus.

Notons encore que l'acide dinitroanthrarufinedisulfonique traité par le brome se change en dinitroanthrarufine dibromée et que ce composé traité par le chlorure stanneux, ou tout autre réducteur, se transforme en un colorant bleu. On a aussi préparé des colorants bromés et bleus également par réduction de la dinitro anthrachrysone dibromée et traitement par un alcali à l'ébullition du produit de réduction jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque (6).

Enfin certains dérivés nitrés peuvent être réduits partiellement de façon à fournir des dérivés de l'hydroxylamine. La dinitrodisulfochrysazine et la dinitrodisulfoantharufine ont été transformées en dérivés de cette matière. On dissout, par exemple

5 parties du sel de sodium de l'un de ces deux dinitro.
dans 250 » d'eau

et on ajoute dans la solution, en agitant, le mélange réducteur formé comme suit :

8 parties de chlorure stanneux
30 » d'eau
30 » d'acide chlorhydrique

La masse devient rapidement bleue. On chauffe à 50-60° et on ajoute une solution concentrée de chlorure d'ammonium : le sel ammoniacal du dérivé disulfo-hydroxylaminé cristallise par refroidissement (7).

D'autres colorants bleus pour mordants ont été obtenus en faisant agir, à chaud, sur la dinitroanthraquinone

[formule développée : dinitroanthraquinone, deux noyaux reliés par CO / CO, avec AzO² en haut et AzO² en bas]

ou sur ses produits de réduction partielle, l'acide sulfurique fumant en présence d'acide borique et de soufre. On chauffe :

10 k. de dinitro anthraquinone
10 k. d'acide borique desséché
2 parties de soufre
100-200 k. d'acide sulfurique à 30-40 % de SO^3.

pendant deux heures, deux heures et demie à 120-130° ; on laisse refroidir, on coule dans l'eau et on filtre (8). Cette opération peut être effectuée à plus haute température, par exemple à 140-170° et aussi avec un acide encore plus riche en SO^3, à 45 % par exemple ; on peut, de plus prolonger la durée de la réaction (9).

En outre, les dérivés nitrés suivants : méthylanthraquinone nitrée, tétranitroanthrachrysone, tétranitrochrysazine, β-nitroalizarine, β-nitroflavopurpurine, β-nitroanthrapurpurine peuvent être substitués à la dinitroanthraquinone dans la réaction précédente (10).

(1) Meister, DPA, f. 10244 ; 20 mai 1898. — (2) Meister, DRP, 99611 ; 20 mai 1898.
(3) Meister, DRP, 99612 ; 12 mai 1898. — (4) Bayer, DRP, 96364 ; 18 octobre 1897.
(5) Bayer, DRP, 100136 ; 20 juin 1898. — (6) Meister, DRP, 97287 ; 20 décembre 1897.
(7) Bayer, DRP, 100137 ; 20 juin 1898 — (8) Badische, DPA, f. 20587 ; 11 octobre 1897.
(9) Bayer, DPA, b. 20597 ; 11 octobre 1897. — (10) Bayer, DRP, 101486 ; 22 septembre 1898.

Les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone, en qualité de composés phénoliques, sont susceptibles de se condenser avec l'ammoniaque et les amines. Les produits résultant de l'action de l'ammoniaque sur les polyoxyanthraquinones peuvent être soumis à la sulfoconjugaison : on peut inversement traiter par l'ammoniaque les dérivés sulfoconjugués des polyanthraquinones et aussi faire agir les amines sur des polyanthraquinones substituées de diverses manières (1). Ainsi, la dichlordisulfoanthrachrysone peut être condensée, en solution aqueuse, avec l'aniline, la p-toluidine, les xylidines, la phénylhydrazine, l'acide amidosalicylique, etc. La condensation avec l'aniline, par exemple, se réalise au bain-marie : la liqueur se colore en bleu et le colorant cristallise par refroidissement (2). Le dérivé dibromé de l'anthrarufine peut aussi être condensé avec l'aniline, les toluidines, les xylidines, les naphtylamines. (Ce dérivé dibromé s'obtient par un procédé digne de remarque : on dissout dans l'eau 10 kilos du sel de sodium de l'anthrarufine disulfonique, on porte à l'ébullition et on ajoute peu à peu 15 kilos de brome ; dans ces conditions, les groupes sulfo sont remplacés par le brome et la dibromanthrarufine se précipite) (3).

En outre, les dérivés nitrés tels que la dinitroanthrarufine disulfo et la dinitrochrysazinedisulfo se prêtent également à ce genre de réaction. Lorsqu'on chauffe, par exemple,

5 k. de sel de sodium de la disulfodinitroantharufine
50 k. d'aniline
32 k. d'acide acétique glacial
25 k. d'eau

pendant douze heures, au bain-marie, ce mélange se colore en bleu et un nouveau colorant se sépare peu à peu (4).

Dans notre dernière revue nous avons dit que les polyoxyanthraquinones pouvaient être transformées par réduction des groupes carbonyles en leucodérivés. Ces derniers peuvent aussi, tout comme les dérivés non réduits, être condensés avec les amines aromatiques et fournir des leucobases qui, par oxydation, se transforment en colorants (5). Enfin, dans ces réactions, on peut substituer aux polyoxyanthraquinones, la p-amidooxyanthraquinone sulfo et obtenir des colorants que l'on peut considérer comme dérivant de la quinizarine puisque le reste de l'amine aromatique mise en jeu se substitue au groupe amido de l'acide p-amidooxyanthraquinonesulfonique. On prépare un colorant de cette nature en chauffant

10	parties	de paramidoxyanthraquinone sulfonée
100	»	de paratoluidine
10	»	de chlorure stanneux
8	»	d'acide borique

à 100-120°. Le mélange devient vert ; quand l'intensité de la coloration n'augmente plus, l'opération est terminée On laisse alors tomber la température à 50-60°, on coule dans l'acide chlorhydrique dilué, on porte à l'ébullition et on filtre : le colorant formé est un vert acide pour laine.

Lorsqu'on chauffe

1 partie de dinitro anthraquinone 1,5
10 » d'acide sulfurique à 40 °/₀ de SO^3

à 110-130° pendant quelques heures en présence ou non de soufre, il se forme, comme on sait, des éthers sulfuriques d'acides hexaoxyanthraquinonesulfoniques. En coulant le mélange dans l'eau (2 000 p.), portant à l'ébullition et ajoutant de la poudre de zinc (2 p.) il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose de l'hexaoxyanthraquinone : les groupes sulfo ont donc été éliminés à l'état d'hydrogène sulfuré sous l'influence réductrice de la poudre de zinc (6).

Les céruléïnes se rattachant au groupe de l'anthracène, nous signalerons ici un brevet ayant pour objet la préparation de colorants halogénés, pour mordants, au moyen des céruléïnes-résorcine dérivant de la fluorescéïne et des fluorescéïnes substituées dans le noyau phtalique ; le procédé consiste à traiter ces céruléïnes, en solution alcoolique, par le brome ou par l'iode (7).

Dérivés de l'acridine. — On a préparé des dérivés diamidés (et alcoylés) asymétriques de la phénylacridine au moyen de la p-amidobenzaldéhyde (ou de ses dérivés alcoylés) et des métatoluylènediamines alphylées (8). On dissout, par exemple,

5,5 parties de chlorhydrate de phénylmétatoluylènediamine
dans 16 » d'alcool

(1) Bayer, DRP, 97637 ; 13 janvier 1898. — (2) Bayer, DRP, 99078 ; 14 avril 1898.
(3) Bayer, DRP, 101806 ; 10 octobre 1898. — (4) Bayer, DRP, 101805 ; 10 octobre 1898.
(5) Bayer, DRP, 98011 ; 3 février 1898. — (6) Bayer, DRP, 101919 ; 20 octobre 1898.
(7) Bayer, DPA, f. 9988 ; 28 avril 1898. — (8) Meister, DRP, 98075 ; 10 février 1898.
(9) Badische, DPA, b. 23007 ; 27 octobre 1898.

on ajoute ensuite

2,4 parties de p. amidobenzaldéhyde
puis 5 » de chlorure ferrique cristallisé

et on fait bouillir pendant six heures dans un appareil à reflux. On distille l'alcool, on reprend le résidu par l'eau chaude et on filtre. La solution filtrée, additionnée de

5,5 parties d'acide nitrique à 40 Bé

abandonne peu à peu à l'état cristallin, le nitrate de la base acridique. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures, on filtre et on sèche à 40-50°.

Les quantités de m-diamine et de p-amidobenzaldéhyde employées dans ce procédé étant très sensiblement en rapport équimoléculaire, il est très probable que la réaction a lieu selon l'équation symbolique suivante :

CH^3, H^2Az, Az, H + AzH^2, C, H, O + O = AzH^2, C, CH^3, H^2Az, Az + 2 H^2O.

V. — Dérivés azoïques

On sait que dans la plupart des cas les o. amido-azoïques se comportent comme s'ils possédaient la constitution o. quinoïde, et que l'o. amidoazotoluène et la benzol-azo-β-naphtylamine, par exemple, ont une allure générale conforme aux constitutions suivantes :

CH^3 — ⬡ — AzH — Az = ⬡ (CH^3) // AzH et ⬡ — AzH — Az = ⬡⬡ // AzH

Ces o. amidoazoïques donnent, en effet, avec la benzaldéhyde des produits de condensation qui, étant incolores et ne régénérant pas la benzaldéhyde sous l'action des acides, ne sont pas comparables aux dérivés benzylidéniques qu'on obtient, dans les mêmes conditions, avec les azoïques correspondants p. amidés. Les propriétés de ces produits de condensation concordent, par contre, avec celles de triazines de formules

CH^3 — ⬡ — Az — Az = ⬡ (CH^3), CH — Az, ⬡ et ⬡ — Az — Az = ⬡⬡, CH — Az, ⬡

En faisant agir la benzaldéhyde sur les chlorhydrates des chrysoïdines, qui sont aussi des o. amidoazoïques, M. Nœlting a obtenu des substances incolores et appartenant également à la classe des triazines [1]. Certaines d'entre elles ont ceci de très remarquable qu'elles fournissent des acides sulfoniques, qui, à l'état libre, sont à peine solubles et, par suite, insipides, mais dont les sels alcalins, très solubles, possèdent une saveur sucrée presque aussi intense que celle de la

(1) *Ber.*, 30. 2595.

saccharine. Ainsi, les trois chrysoïdines dérivées des acides ortho, méta et para-sulfaniliques et de la métaphénylènediamine :

— AzH — Az = — AzH^2
SO^3H AzH (SO³H, en ortho, méta ou para)

donnent par condensation avec la benzaldéhyde les triazines sulfonées suivantes :

— Az — Az = — AzH^2
SO^3H CH —— Az (SO³H, en ortho, méta ou para)

qui toutes trois donnent des sels alcalins de saveur sucrée. Dans ces produits, le groupe amido ne semble jouer aucun rôle quant à la saveur, puisque celle ci se retrouve intacte dans les dérivés où l'on a substitué ce groupe par l'iode. Par contre, la saveur est nettement dépendante de la position du groupe sulfo car le dérivé suivant, isomère des précédents

— Az — Az = — AzH^2
CH —— Az
SO^3H

et obtenu par l'action de la métasulfobenzaldéhyde sur la chrysoïdine aniline-métaphénylènediamine, loin d'être sucré, est plutôt amer.

Ces dérivés sont encore intéressants à un autre titre : en qualite d'amines ils sont diazotables et permettent de préparer des colorants azoïques dont la solidité à la lumière est, en général, très remarquable ; avec l'acide salicylique, par exemple, on obtient un jaune employé pour la teinture et l'impression de la laine et du coton sous le nom de « *jaune de chrome solide* ».

La nature longtemps obscure du brun de Bismarck paraît devoir être élucidée définitivement dans un avenir prochain : d'après MM. Tauber et Walder, le produit commercial de ce nom serait constitué essentiellement par la phénylène disazo-métaphénylène diamine

AzH = — AzH^2
— AzH — Az =
AzH ——— Az =
AzH = — AzH^2

Il contiendrait, en outre, du triamidoazobenzine et plusieurs autres bases insolubles dans la benzine dont l'étude est en cours (¹).

La constitution o. quinoïde envisagée pour les dérivés azoïques o. amidés dont il est question plus haut doit être également attribuée à certains azoïques orthohydroxylés. Ainsi, on a réussi à préparer au moyen du diazobenzol et de la phloroglucine, un trisazoïque qui ne contient pas de groupe hydroxyle (²) ; sa constitution serait donc probablement

O
C^6H^5AzH — Az = = Az — $AzHC^6H^5$
O = = O
Az — $AzHC^6H^5$

et ce composé contiendrait, comme on le voit, un noyau benzénique dans lequel les quatre valences de chacun des six atomes de carbone sont apparentes.

Parmi les travaux scientifiques concernant les azoïques nous trouvons encore une étude de

(1) *Ber.*, 30, 2899, — (2) A. G. Perkin, *Chem Soc.*, 71, p. 115.

Witt et Dedichen sur le benzol-azo-α-naphtol, étude non encore terminée d'ailleurs et de laquelle il résulte, quant à présent, que cet azoïque se distingue du benzolazophénol (oxyazobenzol) sous les deux rapports suivants :

a) Il ne s'éthérifie pas par les procédés usuels (il est nécessaire d'employer l'alcool, l'acide chlorhydrique et le chlorure de zinc) ; *b*) il se comporte comme un acide amidé (il se combine aux acides et aux bases), et ses éthers ont le caractère faiblement basique (1).

Enfin, signalons, pour terminer, un travail de MM. Nœlting et Fourneaux sur les produits de réduction des méta et para nitrodiméthylanilines (2).

Lorsqu'on réduit la métanitrodiméthylaniline par la potasse alcoolique ou par l'amalgame de sodium ou en solution alcoolique par le zinc et un alcali, il se forme un mélange d'azo et d'azoxydiméthylaniline ; si ces divers réducteurs sont employés en quantité suffisante, on obtient la métahydrazodiméthylaniline ; enfin, on peut obtenir quantitativement le m. azoxydérivé en employant comme réducteur le méthylate de sodium en solution très concentrée et on peut se procurer le métaazodérivé à l'état pur en oxydant par un courant d'air le dérivé hydrazoïque en solution alcaline chaude.

La méta hydrazodiméthylaniline se prépare le mieux en employant comme réducteur le zinc et un alcali en milieu alcoolique. Elle fournit par transposition, sous l'influence des acides, une benzidine diamidée tétraméthylée et une diphényline correspondante

AzH^2 — $Az(CH^3)^2$ — $Az(CH^3)^2$ — AzH^2 et AzH^2 — $Az(CH^3)^2$ — AzH^2 — $Az(CH^3)^2$

La benzidine en question, à titre de m. diamine, donne sous l'action de l'acide nitreux une matière colorante brune et par condensation avec la nitrosodiméthylaniline une indamine qui se transforme par ébullition de la solution aqueuse en une azine violette teignant le coton directement (la formation de cette azine est donc analogue à celle du rouge de toluylène).

Par contre, la diphényline qui se forme simultanément donne avec la nitrosodiméthylaniline une matière colorante bleue qui n'est pas substantive. On peut expliquer, *a priori*, cette différence fondamentale en admettant que l'azine dérivée de la benzidine est parfaitement symétrique et répond à la formule :

Cl, CH^3, CH^3, Az, Az, Az, CH^3, CH^3, Az, Az, CH^3, CH^3, Az, Az, Cl, CH^3, CH^3, Az

tandis que l'azine de la diphényline est asymétrique et possède la constitution

CH^3, CH^3, Az, AzH^2, Az, Az, CH^3, CH^3, Az, Cl, CH^3, CH^3, Az

Quant à la p. nitrodiméthylaniline, elle se réduit moins régulièrement que le dérivé m. nitré : il est difficile de régler la réaction et généralement on obtient un mélange d'azoxy, d'azo et de diméthylparaphénylènediamine.

Les brevets concernant la préparation des colorants azoïques n'offrant de l'intérêt que par les composés mis en œuvre, puisque le procédé d'union de ces composés reste toujours le même, nous avons essayé de présenter ces brevets d'une manière qui, tout en permettant au lecteur de se renseigner rapidement, lui éviterait la lecture d'un texte fastidieux et lui donnerait cependant une idée suffisamment complète des travaux effectués dans cette série.

Dans ce qui suit on trouvera donc simplement une énumération des amines qui ont été diazotées et des substances sur lesquelles on a fait réagir les dérivés diazotés ; à cette énumération on a ajouté quelques observations concernant la nuance, la solidité du colorant, la préparation des composés mis en œuvre, le numéro du brevet, etc. Enfin, nous avons adopté une classification des azoïques basée sur la nature des corps diazotés. Parmi ceux-ci nous avons distingué ceux qui contiennent un seul groupe AzH^2 mais pas de groupe $Az = Az$, ceux où l'on trouve un groupe AzH^2 et un groupe $Az = Az$, ceux qui renferment deux groupes AzH^2 mais pas de groupe $Az = Az$, etc., ne tenant compte uniquement que des groupes AzH^2 et $Az = Az$. Cette classification, quoique imparfaite, répond dans une certaine mesure à la méthode qui régit les recherches dans le domaine des azoïques et permet le plus souvent de grouper les composés de constitution comparable.

(1) *Ber.*, 30. 2655. — (2) *Ber.*, 30. 2930.

a) *Azoïques des dérivés simplement mono amidés*

AzH^2 — SO^3H — AzO^2	sur : OH — SO^3H — AzH^2 (acide G)	Meister, DRP, 98.073 ; 3 février 1898.
Diméthylphénosafranine Diéthylphénosafranine Diméthyl tolusafranine Diéthyl tolusafranine	sur : AzH^2	Meister, DRP, 99,574 ; 6 juin 1898.
Déhydrothiotoluidine Déhydrothioxylidine Primuline	sur : β dicétones (Ether acétylacétique, acétylacétone etc.)	L'azoïque formé étant insoluble est sulfoné avec de l'acide fumant faible. Meister, DRP, 100781 ; 18 juillet 1898. Meister, DRP, 98761 ; 21 mars 1898.

b) *Dérivés de monoamidoazoïques*

SO^3H — — Az = Az — — AzH^2	sur : nitrométaphénylènediamine	Colorant orangé, vif, intense teignant le coton directement. Bayer, DRP, 97714 ; 20 janvier 1898.
d°	sur : nitrométatoluylène diamine	Colorant rouge-orange, vif, solide aux acides et aux alcalis. Bayer, DRP, 98843 ; 24 mars 1898.
— Az = Az — — AzH^2 (mono et disulfoné)	sur les β dicétones	Les azoïques obtenus (colorants jaunes) sont sulfoconjugués. Meister, DRP, 101917 ; 20 octobre 1898.
— Az = Az — — AzH^2 CH^3 CH^3 ou ses dérivés sulfoniques	sur : SO^3H — — AzH . C^6H^5 OH	Meister, DRP, 101917 ; 20 octobre 1898. Leonhardt, DRP, 98842 ; 24 mars 1898.
— Az = Az . R AzH^2 R = reste de naphtol sulfo etc...	sur les différents naphtols sulfonés amidonaphtols etc...	Les amidoazoïques diazotés sont obtenus au moyen des dérivés correspondants oxalidés de la patente 86791. P. Rémy, DRP, 99126 ; 21 avril 1898 ; Farb. Friedrichsfeld.

Naphtalène (6 — ; 5 —) : AzH^2 — $C_{10}H_5$ — Az = Az . R Sulfoné en 5 ou 6 R = phényle, naphtyle ou p-nitrophényle	sur : SO^3H — $C_{10}H_6$ — AzH . R' R' = phényle ou p-tolyle	Colorants teignant la laine sur bain acétique en bleu. Bayer, DPA, f. 5964 ; 9 juin 1898. Bayer, DPA, f. 6050 ; 20 juin 1898.
Cl . Az(CH^3)^3 — C_6H_4 — Az = Az — C_6H_3(CH^3) — AzH^2	sur : β-naphtylamine m-phénylènediamine m-toluylènediamine β-naphtol chrysoïdine phénylméthylpyrazolon	Meister, DRP, 98585 ; 10 mars 1898. Meister, DRP, 98586, 10 mars 1898. Meister, DRP, 100420 : 30 juin 1898.
Cl . Az(CH^3)^3 — C_6H_4 — Az = Az — C_6H_3(O . CH^3) — AzH^2	sur : β naphtol	Meister, DRP, 100420 ; 30 juin 1898.
Cl . Az(CH^3)^3 — C_6H_4 — Az = Az — C_6H_3(O.CH^3) — AzH^2	sur : β naphtylamine m-toluylènediamine β naphtol	Meister, DRP, 98585 ; 10 mars 1898.
Cl . Az(CH^3)^3 — C_6H_4 — Az = Az — C_6H_2(O.OH^3)(CH^3) — AzH^2	sur : OH — C_6H_4 — Az(CH^3)^2, β naphtol, β naphtylamine chrysoïdine m-toluylènediamine m-phénylènediamine	Meister, DRP, 98435 ; 18 février 1898. Meister, DRP, 100420 ; 30 juin 1898. Meister, DRP, 98585 ; 10 mars 1898. Meister, DRP, 98586 ; 10 mars 1898.

b) *Dérivés de monoamidoazoïques* (suite)

— Az = Az — — AzH^2 ; Cl . Az—CH^3, CH^3, CH^3	sur : m-phénylènediamine résorcine	Sur les azoïques obtenus on peut encore faire agir une molécule d'un diazoïque, celui de — AzH^2 ; Cl . Az — CH^3, CH^3, CH^3 par exemple. Meister, DRP, 98586 ; 10 mars 1898

c) *Azoïques dérivés de diamines*

Tétrazoïque de l'une des paradiamines usuelles	sur : 1 mol. de — Az = Az — (AzH^2, SO^3H, HO —, SO^3H) et 1 mol. d'un amidonaphtol sulfo quelconque, l'acide H par exemple	Sandoz, DPA, 6187 ; 6 janvier 1898.
Tétrazoïque de l'une des paradiamines usuelles	sur : 1 mol. de (SO^3H, — OH) Az = Az — γ amidonaphtolsulfo et 1 mol. d'un naphtolsulfo etc.	Cassella, DPA, 3659 ; 17 février 1898.

c) *Azoïques dérivés de diamines* (suite)

Tétrazoïque de : Benzidine o monosulfo Benzidine o-disulfo Benzidine sulfonedisulfo Ethoxybenzidinesulfo Benzidine Benzidine sulfone Ethoxybenzidine	sur une β dicétone (éther acétylacétique ou ses dérivés anilidé et toluidé, acétylacétone, benzoylacétone, etc.).	Colorants jaunes que l'on sulfoconjugue s'il est nécessaire. Meister, DRP, 99381 ; 28 avril 1898. Meister, DRP, 100612 ; 8 juillet 1898.
Tétrazo de benzidine	sur : 1 mol. de l'un des colorants aniline, α-naphtylamine, amidoazobenzol } sur amidonaphtol disulfo K et 1 mol. d'amidonaphtolsulfo G ou de tout autre	Teignent le coton non mordancé en bleu-vert. Kalle, DPA, K. 16250 ; 21 novembre 1898.
Tétrazo de ε-phénylène diamine Diamidodiphénylamine Benzidine Tolidine Dianisidine	sur : γ-amidonaphtol sulfo Puis le colorant est rediazoté et copulé avec 1 mol. de { $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline α_2 sulfo $\beta_1\alpha_2$ disulfo $\beta_2\beta_3$ disulfo } et 1 mol. de m-phénylènediamine sur nitro m-toluylènediamine	Kalle, DPA, C. 5684 ; 21 novembre 1898.
Tétrazo de $AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - CH^2 - CH^2 - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$ Paradiamidodibenzyldisulfo	Sur : nitro m-phénylènediamine ou nitro m-toluylènediamine	Colorants jaunes substantifs. Bayer, DRP. 101861 ; 13 octobre 1898.
$H^2Az - C_6H_3(SO^3H) - CH = CH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$ Diamidostilbènedisulfo	sur une β dicétone (éther acétylacétique, acétylacétone, benzoylacétone, etc)	Meister, DRP, 101917 ; 20 octobre 1898.

d) Colorants dérivant de diamidoazoïques.

Nous rangeons dans cette classe les colorants qu'on a obtenus en chauffant ensemble en dissolution dans la soude caustique au bain-marie, à 75-80°, un azoïque nitré (tel que celui dérivant de la p. nitraniline et du sel R, par exemple), avec le dérivé amidé correspondant. Ces colorants résultent, en effet, très probablement, de la soudure des deux molécules par les deux atomes d'azote du groupe nitro, d'une part, et du groupe amido, d'autre part :

Az —⟨⟩— AzO^2 H^2Az —⟨⟩— Az = Az . sel R.
||
Az . sel R

Les colorants obtenus teignent le coton non mordancé en bleu indigo ; ils ont beaucoup d'analogie avec ceux dérivant de la p. azoaniline, DRP, 99040 ; 14 avril 1898 (Poirrier).

e) Azoïques dérivant de diamidodisazoïques

Tétrazoïque de HO —⟨⟩(OH)(Az = Az —⟨⟩— AzH^2)— Az = Az —⟨⟩— AzH^2	sur amidonaphtolsulfo G amidonaphtoldisulfo 2R amidonaphtoldisulfo H amidonaphtoldisulfo K	Colorants noirs pour coton. H. Schneider, DRP, 98438 ; 28 février 1898.

Appendice. — Dérivés de la naphtaline.

La liste des dérivés sulfoconjugués des naphtols, naphtylamines, dioxynaphtalines amidonaphtols semble devoir être close prochainement : nous n'avons, en effet, cette année, aucun représentant nouveau de cette série à signaler. Les nouveaux brevets se rapportent surtout à des modifications de dérivés déjà connus. Ainsi, on a traité les différents acides amidonaphtolsulfoniques suivants :

1,8 amidonaphtol 3,6 ; 4,6 ; 2,4 ; 3,5 disulfoniques
1,5 amidonaphtol 3,7 disulfonique
2,8 amidonaphtol 4 monosulfonique

par des dérivés tels que la dinitrochlorbenzine, le chlorure de picryle, le nitrosulfochlorbenzène, de façon à substituer à un hydrogène du groupe amido un groupe phényle substitué [1] pour arriver à des composés tels que

SO^3H / SO^3H — naphtaline — OH — AzH —⟨⟩— AzO^2 (avec AzO^2)

Dans le même but, on a fait agir la dinitrochlorbenzine sur différentes naphtylaminesulfoconjuguées [2]. Voici, à titre d'exemple, comment on conduit une de ces réactions.

On dissout :

50 de dinitrochlorbenzine
dans 200 litres d'alcool

on ajoute à cette solution

60 k. de naphtionate de soude dissous
dans 200 lit. d'eau
puis 34 k. d'acétate de soude

et on fait bouillir pendant 12 heures dans un appareil à reflux. On distille l'alcool, on alcalinise par le carbonate de soude et on filtre la liqueur chaude. Le dérivé dinitré cristallise par refroidissement.

Le groupe amido de certains amidonaphtolsulfoconjugués a encore été modifié d'une autre manière : les acides suivants

β_1 amido α_3 oxy β_4 sulfonique
β_1 — α_4 — α_8 —
β_1 — α_4 — β_4 —

(1) *Gesellschaft für chem. ind.*, Bâle, DRP, 101286 ; 10 janvier 1898.
(2) Cassella, DPA, C. 7235 ; 15 sept. 1898.

ont été « quinolisés » par la méthode usuelle (1). On a obtenu ainsi, au moyen du premier des amidonaphtols précités, le dérivé suivant

SO^3H — Az — OH

qui est susceptible de se combiner aux diazoïques et de fournir toute une série de nouveaux colorants.

Rappelons encore à cette place les différentes naphtaldéhydes dont nous avons parlé dans la partie de cette revue relative aux dérivés du triphénylméthane, et qui ont été obtenues par l'action du chloroforme en présence de soude caustique sur différents naphtols sulfoconjugués (2), et sur les acides β_1 oxy-β_2 naphtoïque et β_1 oxy-β_2 sulfo-β_3 naphtoïque (3).

En outre on a préparé :

AzO^2 — Cl et Cl — AzO^2 en chlorant au-dessous de 100° AzO^2

Les deux dérivés sont séparés, soit par cristallisation fractionnée, soit au moyen de l'acide sulfurique fumant qui attaque exclusivement le dérivé $\alpha_1\alpha_4$ et le transforme en acide sulfonique (4).

Puis les dérivés quinoniques suivants :

O — OH — SO^3H — O en traitant par l'acide à 5 % de SO^3 à 15–20° pendant deux heures (5) O — OH — O

O — = O — AzO^2 — SO^3H en traitant par l'acide nitrique (6) O — = O — SO^3H ou AzH^2 — OH — SO^3H

O — = OH — O et O — OH — SO^3H — O

en traitant par l'acide sulfurique 66° Bé entre 15 et 20° pendant 8-10 heures (7)

O — = O — SO^3H ou O — = O — SO^3H — SO^3H

(1) *Basler chem. fab.*, DPA, b. 21018 ; 10 février 1898.
(2) Geigy, DPA, g. 11659 ; 17 janvier 1898. — (3) Geigy, DPA, g. 11809 ; 3 février 1898.
(4) Aktiengesellschaft, DPA, a. 5469 ; 24 mars 1898. — (5) Aktiengesellschaft, DPA, a. 5484 ; 26 mai 1898.
(6) » DPA, a. 5482 ; 11 juillet 1898. — (7) » DPA, a. 5483 ; 18 juillet 1898.

Enfin, on a préparé les acides chlornaphtaline sulfoniques

[naphthalene ring, Cl, — SO^3H] et [naphthalene ring, Cl, — SO^3H] en faisant agir le chlore ou les agents de chloruration sur [naphthalene ring — SO^2H] (1)

VI. — Matières colorantes diverses et de nature indéterminée

La naphtazarine, comme les polyoxyanthraquinones, est susceptible de se condenser avec les amines aromatiques. Ainsi, lorsqu'on chauffe le mélange suivant

1000 kilogrammes de naphtazarine à 20 %
200 » d'aniline
600 kilogrammes d'acide acétique à 30 %
200 » d'acide borique

pendant 12 heures à 40°, on obtient un nouveau colorant qui se dissout dans la soude caustique en rouge et non plus en bleu comme la naphtazarine (2). Les produits de condensation qu'on obtient de cette manière avec les amines aromatiques peuvent être sulfoconjugués ou solubilisés par traitement au sulfite ou au bisulfite de soude (3).

Quand on prépare la naphtazarine en partant de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, il se forme un produit intermédiaire soluble en bleu et qui peut être transformé, soit en leucobase par réduction au moyen du $SnCl^2 + HCl$ (4), par exemple, soit en colorant noir par oxydation (5).

La dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ ou la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ sulfonée en α_2 traitées en solution aqueuse par le sulfure de sodium (au-dessous de 80°) et dans diverses conditions se transforment en colorants noirs ou noir-bleu teignant le coton non mordancé (6). On dissout, par exemple :

32 k de sel de sodium de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dinitro α_2 sulfonique
dans 150 lit. d'eau chaude,

on refroidit à 20° et on coule dans une solution aqueuse de

96 k. de $Na^2S + 9H^2O$

en maintenant la température au-dessous de 40°. Le liquide devient bleu foncé. On acidule et on filtre le précipité. On le redissout dans l'eau à l'aide du carbonate de soude et on précipite par le sel. On obtient un colorant teignant le coton non mordancé sur bain de sel, en bleu-noir.

Quelques colorants ont été préparés par condensation d'oxynaphtoquinones avec des hydrazines aromatiques. Faisons remarquer que ces colorants, vu leur constitution, auraient pu être classés parmi les azoïques et que nous ne les rangeons dans ce chapitre qu'à cause de leur mode d'obtention. L'acide β-oxy-α-naphtoquinone sulfonique condensé avec la phénylhydrazine sulfonée (7), ou avec l'hydrazine dérivant de l'acide H (8) fournit des colorants orangés pour laine ; en employant la nitro-β-oxy-α-naphtoquinone et la phénylhydrazine sulfonée, on obtient un colorant jaune verdâtre pour laine également (9).

On a préparé encore des colorants jaunes et orangés, mais pour coton, en condensant l'acide p dinitrodibenzyldisulfonique avec des amines primaires aromatiques en présence de soude caustique ; les diamines et les monoamines les plus diverses peuvent être employées (10).

Enfin, un assez grand nombre de substances ont été soumises à l'action du soufre et du sulfure de sodium et transformées par des procédés calqués sur celui qui donne naissance au noir Vidal (Poirrier) en colorants noirs, noir-bleu, noir-vert, pour coton. Ce sont l'oxydinitrodiphénylamine (11), les naphtalinesulfonées (12 $\alpha_1\beta_2\beta_3$; $\alpha_1\beta_2\beta_4$; $\alpha_1\beta_2\beta_4\alpha_3$, les diamidophénols, diamidonaphtols, dinitrophénols (13), les dinitranilines (1. 2. 4 et 1. 2. 6) (14), l'oxyamidothiodiphénylamine (15), la nitro-o. phénylènediamine (1. 2. 4.) (16), la dinitrodiphénylamine m. sulfonée (17), les azoïques dérivés de la résorcine ou des dioxynaphtalines (18) et les matières colorantes qu'on obtient par réduction des dinitronaphtalines $\alpha_1\alpha_4$ et $\alpha_1\alpha_3$ dans différentes conditions (19).

---

(1) Ch Rudolph, DPA, r. 11993 ; 12 octobre 1898 — (2) Badische, DRP, 101525 ; 9 mai 1898.
(3) Badische, DRP, 101152 ; 22 août 1898. — (4) Badische, DRP, 101371 ; 12 septembre 1898.
(5) Badische, DRP, 101372 ; 12 septembre 1898. — (6) Dahl, DPA, d. 3170 ; 14 février 1898.
— Meister, DPA, f. 10499 ; 3 juin 1898. — Meister, DPA, f. 10498 ; 4 août 1898.
(7) Aktiengesellschaft, DRP, 101918 ; 20 octobre 1898. — (7) Aktiengesellschaft, DRP, 102070 ; 24 octobre 1898. — (9) Aktiengesellschaft, DRP, 102071 ; 14 octobre 1898.
(10) Geigy, DRP. 100613 ; 7 juillet 1898. — Geigy, DRP, 101760 ; 13 octobre 1898.
(11) Cassella, DPA, C. 7117 ; 14 février 1898. — (12) Kalle, DRP, 98439 ; 28 février 1898.
(13) R. Vidal, DPA, v. 2697 ; 3 mars 1898. — (14) Meister, DPA, f. 10143 ; 17 mars 1898.
(15) R. Vidal, DRP, 99039 ; 28 mars 1898. — (16) Meister, DPA, f. 10603 ; 12 mai 1898.
(17) Dahl, DRP, 101862 ; 13 octobre 1898. — (18) R. Vidal, DPA, v. 3066 ; 17 octobre 1898.
(19) Badische, DPA, 21889 ; 4 juillet 1898.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique

Par la **Société Badische Anilin** und **Soda Fabrik**

I. — Appareils

Depuis plusieurs années, nous possédons un procédé technique de fabrication d'anhydride sulfurique que nous n'avons exploité jusqu'ici qu'en Allemagne, tout en le tenant secret. Par crainte d'indiscrétions de la part d'employés infidèles, nous jugeons opportun de faire connaitre au public notre procédé tel qu'il est maintenant pratiqué dans notre usine avec tous ses perfectionnements, sous forme de la demande de brevet qui suit (1) :

On sait que la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène, qui donne naissance à l'anhydride sulfurique, produit une grande quantité de chaleur (2).

La réaction entre SO^2 et O se produisant à une température élevée, il est nécessaire de chauffer préalablement le gaz ou le mélange des gaz, afin qu'ils puissent s'unir sous l'influence des substances catalytiques. Cette quantité de chaleur communiquée aux gaz avant la réaction est augmentée de la chaleur de combinaison, de sorte que la température peut, suivant la quantité d'acide sulfureux contenu dans les gaz, monter énormément, même jusqu'à l'incandescence.

Nous avons trouvé que cette accumulation de chaleur exerce une influence très nuisible dans la pratique de la fabrication de l'anhydride sulfurique.

Les préjudices qui en résultent sont de diverses natures : 1° Les appareils en fer sont usés par l'oxydation avant le temps ; 2° l'action de la substance catalytique est affaiblie ; 3° la capacité de production des appareils s'en trouve amoindrie ; 4° et avant tout, la réaction qui devait se produire dans un sens quantitatif est entravée.

La marche défavorable de la réaction s'explique par le fait, par nous observé, que la décomposition inverse de SO^3 en SO^2 et O se produit à des températures très peu au-dessus de celle de la formation de SO^3. En même temps, la combinaison de SO^2 avec O s'effectue dans les premières parties de la masse catalytique, beaucoup plus rapidement que dans les parties suivantes, de sorte que l'appareil est surchauffé dès le début de l'opération.

La réversion de la réaction augmente d'autant plus que l'appareil catalytique est surchauffé par l'excès de chaleur mentionné, c'est-à-dire que la *quantité de gaz* qui passe par l'appareil catalytique *est plus grande* ou que le gaz *est plus concentré*. Il s'ensuit que la combinaison plus avancée de l'acide sulfureux avec l'oxygène est empêchée d'avance ou que l'anhydride sulfurique formé se décompose dans le sens inverse. Une partie de l'acide sulfureux quitte l'appareil sans être consommée et ne peut être utilisée que par de nouvelles dispositions, par exemple en la travaillant dans une chambre de plomb, ou en la transformant en bisulfite.

Or, nous avons inventé un procédé qui permet d'éviter les désavantages que nous venons de décrire, et qui consiste en ce que nous retirons à la masse et aux appareils catalytiques, l'excès de chaleur nuisible. Nous le faisons par un refroidissement extérieur adapté au but et sous une forme réglable. Nous arrivons par cela à mettre l'appareil de contact dans un état de température indépendant, dans de vastes limites, de la quantité et de la concentration du gaz à travailler, et embrassant les températures les plus favorables à la formation complète de SO^3.

En conséquence, il nous est possible de monter le rendement en anhydride sulfurique, jusqu'à le rendre quantitatif, comme c'est le cas dans le procédé des chambres. En même temps, les appareils et la masse catalytique sont ménagés par la marche plus froide de la réaction, et leur pouvoir de production est augmenté d'une manière extraordinaire.

L'application du procédé peut être très variée et dépend surtout de la concentration des gaz à travailler.

En général nous parvenons à refroidir l'appareil catalytique en nous servant d'un courant de gaz d'une intensité et d'une température réglables, par exemple soit d'un courant d'air ou de gaz à travailler. Mais on peut y parvenir aussi d'une autre manière, par exemple par des bains liquides, notamment par des bains métalliques d'une température réglable.

Pour employer les gaz à travailler eux-mêmes au refroidissement de l'appareil catalytique, nous en faisons passer entièrement ou en partie le courant, dont la force totale est indépendante de cette fonction, dans un espace qui entoure le conduit catalytique : là, il enlève à la masse catalytique la chaleur en excès. Les gaz qui quittent le milieu réfrigérant sont ensuite portés à la température la plus favorable à la marche de la réaction, avant d'être dirigés dans la masse de contact. A ce but, il est nécessaire, suivant leur concentration, de les refroidir ou de les chauffer.

Afin de pouvoir se servir durablement des appareils, et d'éviter l'inactivité de la masse catalytique, il peut être encore nécessaire de soumettre les gaz à travailler à une purification, afin de leur enlever non seulement les impuretés poussiéreuses, mais encore les combinaisons d'arsenic, de phosphore et de mercure qui y sont mélangées.

---

(1) Voir brevet n° 280647, 17 août 1898.

(2) Elle a été exactement mesurée par Hess, *Annales de Poggendorf*, t. LVI, p. 471 (1842) et par Thomsen, *Annales de Poggendorf*, t. CL, p. 32 (1873), et s'exprime par l'équation : $SO^2 + O = SO^3 + 32,2$ cal.

Nous illustrons dans la suite le procédé et plusieurs appareils propres à son application, dans une série d'exemples typiques.

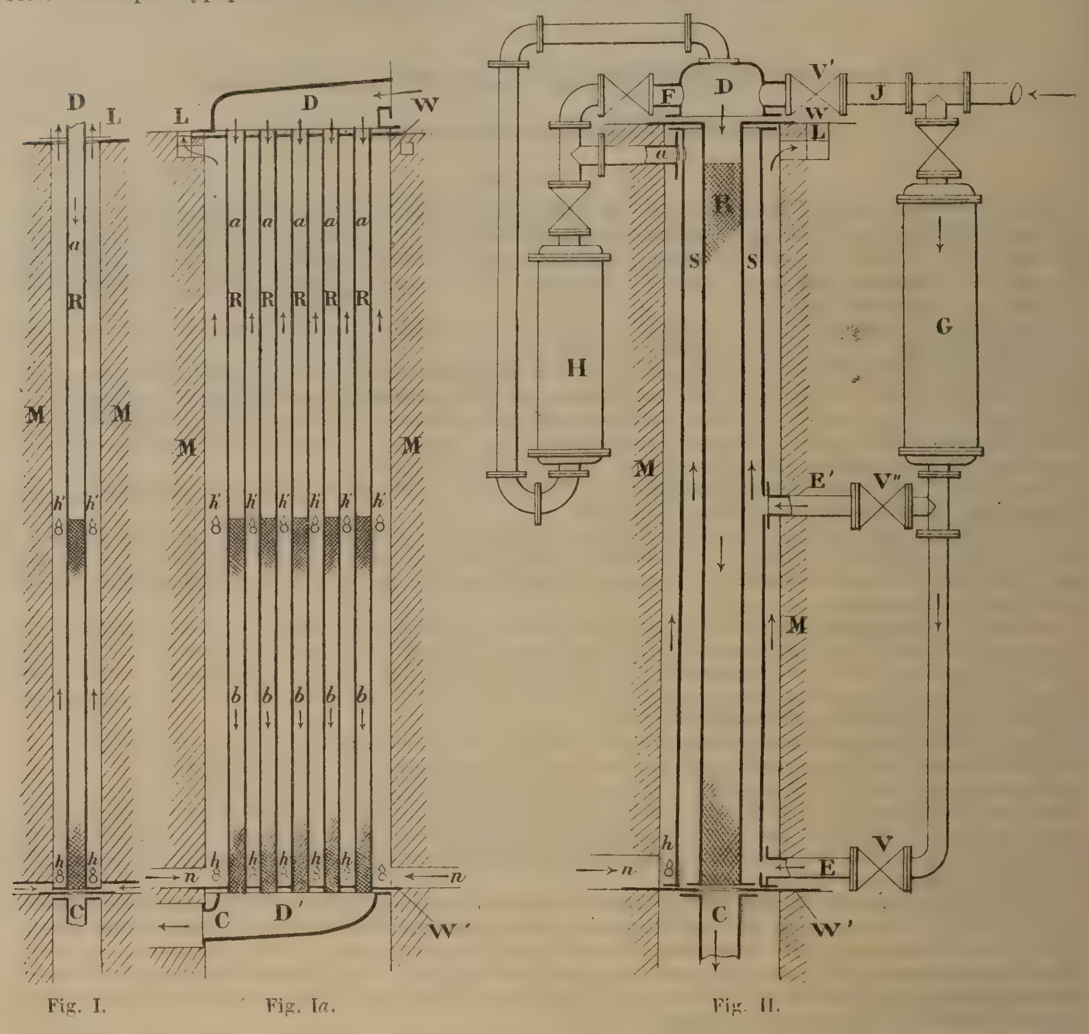


Fig. I. Fig. I*a*. Fig. II.

Exemple I. — Dans la fig. I des dessins annexés, M représente une pièce de maçonnerie ou un tuyau de fer dans lequel est placé le conduit R. Ce dernier est composé de deux parties *a* et *b*, destinées à de différentes fonctions et pouvant posséder des diamètres et des longueurs différents : une d'elle peut être aussi remplacée par un nombre de conduits plus étroits. La partie *b* des conduits R reçoit la masse de contact refroidie par l'air froid entrant par *n* dans le tuyau extérieur. L'autre partie *a* du conduit R a pour but de porter le gaz contenant l'acide sulfureux et arrivant par D à la température nécessaire à la réaction.

Au commencement de la réaction, tout l'appareil est porté par le chauffage *h* (par exemple un chauffage à gaz) à la température nécessaire à la réaction. Cette dernière commencée, on n'a plus besoin de chauffer si l'on travaille avec des gaz plus concentrés, parce que l'air, chauffé par la masse de contact, transporte à *a* suffisamment de chaleur pour empêcher la zone de la réaction de reculer ou de s'éteindre. Par les ouvertures d'issue mobiles L, le courant d'air peut être réglé de manière à communiquer à la masse catalytique la température nécessaire à la réaction. Quand on travaille avec des gaz plus faibles, l'air introduit par l'orifice *n* est chauffé en outre par le chauffage *h*, *h'*, de manière à communiquer aux gaz qui arrivent par *a* une température plus élevée. Si les gaz à travailler sont encore plus faibles, il peut devenir nécessaire de chauffer préalablement et d'une manière durable l'air arrivant par *n*, ce qu'on peut faire par le chauffage *h* ou de toute autre manière.

Les gaz sortant de l'espace de contact *b* et contenant l'anhydride sulfurique quittent par le conduit *c* l'appareil catalytique pour le travail ultérieur.

Dans la fig. I*a*, est représenté un appareil avec un certain nombre de conduits de contact R, qui communiquent entre eux par les deux parois WW' et les couvercles DD'.

Exemple II. — Dans la pièce de maçonnerie M est installé le tuyau S, qui contient entre les deux parois WW' le conduit R (fig. II). Pour la mise en marche, l'appareil est porté à la température de

réaction par un chauffage, par exemple par celui indiqué par *h*, que les gaz chauffants peuvent quitter par les canaux L. Par les ouvertures E ou E', soit par E et E', on laisse entrer le gaz à travailler dont la température peut encore se régler par l'appareil de chauffage G dans l'espace du tuyau S où il refroidit la masse catalytique dans R ; de là, le gaz se dirige par les ouvertures *a* et F vers D ou bien par la voie de *a*H dans l'espace D où se fait le mélange des gaz, et ensuite dans la masse catalytique du conduit R. Les gaz convertis partent de nouveau par C ; dans l'appareil H, la température du gaz peut se régler avant son entrée dans D.

Ces appareils peuvent être modifiés à leur tour, de manière à réunir un certain nombre de conduits R en un seul appareil.

Nous avons trouvé en effet qu'en travaillant avec de gros appareils ayant un grand nombre de conduits, il est préférable de distribuer convenablement le courant gazeux dans le tuyau S. Ceci est fait d'abord par des chambres, qui dirigent le gaz affleurant vers l'appareil, par toute l'enceinte du tuyau S, ensuite par des tuyaux, qui traversent diamétralement l'appareil, et par lesquels le gaz subit une distribution homogène à l'intérieur même du corps du tuyau.

Pour que le gaz refroidissant puisse suivre la même direction durant son chemin ultérieur, et passer en même temps le plus près possible de la masse catalytique à refroidir, nous établissons à des distances pas trop éloignées un certain nombre de parois mitoyennes, qui se redressent dans S, de manière à laisser au courant gazeux un passage libre tout près des conduits R.

Il est encore plus avantageux de bien mélanger les gaz avant leur entrée dans la masse catalytique, afin d'en égaliser la température. Un appareil mélangeur, établi au-dessus du couvercle D, sert à ce but, en mélangeant convenablement le gaz arrivant de F pour se diriger vers D et R.

L'intensité et la température du courant réfrigérant sont convenablement réglées suivant les indications des thermomètres se trouvant dans les différentes parties des appareils, notamment dans D jusqu'à ce que les analyses du gaz entrant et sortant donnent les meilleurs résultats pratiques.

Les chambres de distribution du gaz peuvent être étendues sur toute la surface du tuyau S. La chaleur rayonnante de l'appareil lui-même peut alors servir à régler la température des gaz entrants.

Au lieu des gaz mêmes à travailler, on peut aussi se servir d'air ou d'un autre gaz comme réfrigérant, si par exemple on fait refluer le courant réfrigérant à l'aide d'un ventilateur par G et EE' vers S. Le courant gazeux refroidit alors le conduit R et quitte le tuyau S par *a*, naturellement sans être ensuite dirigé vers D.

La chaleur accumulée dans l'air (gaz) sortant, peut être évidemment utilisée, par exemple, en la transportant sur les gaz affluents à travailler à l'aide d'un appareil H approprié.

Exemple III. — Nous avons encore imaginé une autre forme typique d'application de notre procédé. Elle sert surtout à travailler des gaz concentrés. Le gaz arrivant est dirigé vers la partie la plus chaude de la masse catalytique dans R. La partie relativement la plus froide arrive alors à l'endroit le plus chaud de la masse de contact, et la refroidit énergiquement. Le courant réfrigérant peut quitter S, pour être dirigé directement vers D ou par le réfrigérateur H vers D, avec une température réglée. On peut aussi diriger une partie du gaz à travailler directement vers D.

Les autres dispositions pour la distribution, la direction et le mélange du gaz sont semblables à celles décrites dans l'exemple II.

Ici encore, la distribution des courants gazeux peut se régler suivant les analyses du gaz et les indications des thermomètres.

Au lieu des gaz à travailler, on peut ici se servir également d'air ou d'un autre gaz comme réfrigérant, ce qui se recommande surtout quand on travaille avec des gaz fort concentrés, parce que le volume et la masse de ces derniers sont relativement petits, de sorte qu'ils ne peuvent pas suffire au refroidissement.

Exemple IV. — Dans la pièce de maçonnerie ou dans le tuyau déjà désigné par M (fig. II), est établi dans une paroi W un seul ou plusieurs conduits S, entre lesquels se dressent un seul ou plusieurs conduits R, également établis dans une paroi W. Si l'appareil est construit avec plusieurs conduits, les conduits S sont séparés de ceux désignés par R par un réservoir en forme de caisson dont l'intérieur est destiné à distribuer les gaz affluents. Ces derniers passent entre les conduits R et S et refroidissent la masse catalytique dans R.

Suivant la concentration des gaz, les conduits peuvent être chauffés par le chauffage *h* ou refroidis par un courant d'air réglable. Les gaz convertis quittent l'appareil par D et C.

Exemple V. — Nous avons décrit, dans les exemples précédents, plusieurs formes d'application de notre procédé. Nous voulons encore montrer dans un exemple concret, comment il faut opérer pour arriver au résultat le plus favorable possible.

Dans ce but, nous admettons le cas concret où il faudrait travailler un mélange gazeux contenant environ 12 % volumétriques d'acide sulfureux et la même quantité volumétrique d'oxygène.

On chauffe d'abord l'appareil par le chauffage *h* (par exemple un chauffage à gaz fig. II), jusqu'à ce qu'un thermomètre dans le couvercle de dessus D marque la température d'environ 300°C., après quoi on fait entrer tout le courant gazeux par *a* dans l'appareil. En dosant par des analyses consécutives l'acide sulfureux des gaz entrant et sortant, on constate l'effet pratique des conditions données, et l'on règle en conséquence la température à l'intérieur de l'appareil de contact. On y arrive en orientant l'intensité et la température du courant réfrigérant à l'aide des soupapes V, V' et V'' et, si nécessaire, du chauffeur G, de manière à amener la transformation la plus favorable de SO^2 en SO^3.

Dans le cas admis ci-dessus, nous y parvenons en faisant entrer dans D environ 2/3 du courant gazeux total par *a* et 1/3 par J. La température dans D, égalisée par le mélangeur est alors d'environ 234°C. Dans ce cas concret, la transformation est de 96-98 % de la possibilité théorique, ce qui équivaut à une production de 40-50 kilogrammes de SO^3 par conduit en 24 heures ; elle peut monter à 99 % si l'on charge moins l'appareil, de manière à prolonger le contact entre le gaz et la masse catalytique.

II. — ÉPURATION DES GAZ [1]

Dans une demande de brevet que nous déposons en même temps que la présente, et concernant un procédé pour la préparation de l'acide sulfurique anhydre, nous avons mentionné que, pour pouvoir se servir des appareils d'une manière continue, et pour éviter que la substance catalytique devienne inefficace, il peut être nécessaire de soumettre préalablement les gaz à convertir à une dépuration particulière. Cette nécessité se présente surtout quand on travaille avec les gaz qui proviennent du grillage des pyrites, etc. Dans notre brevet précité, nous n'avons ni décrit, ni revendiqué la manière dont doit s'effectuer cette dépuration, vu que nous voulons en faire l'objet de la présente demande de brevet.

On sait que les minerais sulfurés contiennent différentes impuretés qui passent pendant le grillage dans le mélange des gaz contenant le bioxyde de soufre. Ces impuretés y sont à l'état libre, respectivement sous forme d'oxydes, ou combinés à d'autres substances, à l'état de poussières ou de gaz.

Ces impuretés consistent principalement en fer, manganèse, cuivre, nickel, arsenic, antimoine, phosphore, mercure, plomb, zinc, bismuth, thallium et sélénium, etc., ou bien en combinaisons de ces éléments.

Une autre impureté très gênante, que nous n'avons pas encore énumérée, c'est l'anhydride sulfurique, qui se forme toujours en petite quantité pendant le grillage des minerais et même quand on brûle du soufre naturel, pour produire l'acide sulfureux [2]. L'humidité contenue dans les minerais, ainsi que dans l'air qui sert au grillage, fait que cet anhydride sulfurique se transforme immédiatement en acide sulfurique hydraté, dont l'inconvénient consiste à former, pendant le refroidissement, des vapeurs opaques difficiles à éliminer.

En étudiant avec soin les effets nuisibles de toutes ces impuretés sur le procédé catalytique, nous avons trouvé qu'ils se font sentir de différentes manières. En premier lieu, l'acide sulfurique concentré, dont nous avons parlé plus haut, corrode les parties des appareils formées de plomb et de fer, et dérange la partie mécanique chargée du transport des gaz.

Les brouillards d'acide sulfurique hydraté et de soufre éventuellement non brûlé, mais sublimé, sont également très nuisibles par le fait qu'ils servent de porteurs à d'autres impuretés, influençant d'une manière très défavorable l'efficacité chimique de la substance catalytique. D'autres impuretés et matières sublimées encore, peuvent, à elles seules, souiller mécaniquement ou chimiquement la substance catalytique, et en amoindrir l'efficacité.

Sous ce rapport, nous avons surtout reconnu comme très nuisibles les éléments arsenic, phosphore et mercure, ainsi que leurs combinaisons; de minimes quantités en suffisent pour rendre presque complètement inefficaces des quantités disproportionnées du principe actif de la substance catalytique, c'est-à-dire du platine.

En outre, nous avons constaté qu'il faut absolument éliminer du mélange des gaz toutes les impuretés susnommées, telles que soufre, acide sulfurique, poussières de toutes sortes, arsenic, phosphore, mercure, etc., avant de pouvoir songer à obtenir une transformation presque quantitative de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique, et sans renouveler la substance catalytique.

La dépuration absolue des gaz de toutes les impuretés étant extrêmement difficile, c'est une des causes principales pour lesquelles la préparation directe de l'anhydride au moyen des gaz de grillage n'a pas encore pu se substituer au procédé des chambres de plomb.

Mais nos recherches nous ont fait trouver les moyens qui permettent avec certitude d'éliminer complètement ces impuretés. Notre procédé consiste à abandonner le chemin qui semblait s'imposer jusqu'ici comme le seul rationnel, c'est-à-dire à abandonner l'emploi immédiat des gaz de combustion, relativement secs et chauds et dépourvus de poussière. Pour suivre cette idée, nous avons songé à procéder à une dépuration particulière, en partie chimique, en partie mécanique. Elle se compose des opérations suivantes : mélanger, traiter par la vapeur d'eau, refroidir peu à peu, laver avec de l'eau ou de l'acide sulfurique, en se servant d'essais particuliers permettant de suivre le cours de la dépuration, puis sécher de nouveau les gaz ainsi dépurés.

Ci-après nous donnons une description de notre manière de procéder.

La condition la plus importante pour le lavage efficace des gaz provenant du grillage, est de produire la combustion parfaite du soufre ou d'autres matières oxydables ; autrement, il serait énormément difficile de précipiter les matières formées, surtout le soufre sublimé qui, en apportant d'autres impuretés dans la masse catalytique, pourraient mettre en question le fonctionnement de notre procédé.

Nous avons trouvé que le soufre se brûle totalement en mélangeant intimement les gaz provenant du grillage, quand ils sont encore à leur température de combustion. A cet effet, l'emploi exclusif des chambres à poussières en usage jusqu'ici, ne suffit pas, surtout lorsqu'il s'agit de fours permettant, par exemple, de griller par jour plus de 5 à 10 000 kilogrammes de pyrite.

On peut effectuer le mélange et la combustion parfaite par des moyens mécaniques, le plus simplement par un courant de gaz insufflé dans la chambre contenant les gaz chauds à mélanger. Un tel courant de gaz peut être formé d'air ou des gaz du grillage eux-mêmes, mais le plus pratique est de se servir d'un courant de vapeur d'eau qui, comme on va le voir, a mission de remplir d'autres fonctions importantes au cours des opérations préparatoires du procédé.

De plus, nous avons trouvé que, pour pouvoir bien laver les gaz provenant du grillage, surtout de pyrites fortement arséniées, il est recommandable de ne pas les refroidir subitement, par exemple en les introduisant directement dans de l'eau. Il est préférable de les refroidir graduellement dans des réfrigérants appropriés. Par le fait que tous les gaz provenant du grillage de minerais sulfurés renfer-

(1) Voir brevet nº 280649, 17 août 1898.
(2) Voir *Lunge*, t. I, 1893, p. 290 et suivantes. V. 780.

ment de l'acide sulfurique concentré sous forme de vapeurs qui se condensent lors du refroidissement, le métal des réfrigérants, généralement construits en fer ou en plomb, est rapidement attaqué par cet acide chaud et concentré, ce qui conduit bientôt à la destruction des appareils.

La présence de l'acide sulfurique dans les gaz de grillage n'a pas seulement pour conséquence de diminuer la durée des appareils, mais peut produire deux autres inconvénients encore plus graves susceptibles de mettre en question l'exécution du procédé catalytique.

Le premier de ces inconvénients, c'est que l'acide sulfurique concentré présente la particularité de former avec l'arsenic et avec d'autres impuretés contenues dans les gaz, des croûtes dures et compactes qui, à l'instar des incrustations des chaudières à vapeur, se déposent sur les parois du réfrigérant en en bouchant bientôt toute la section. De même, les tours servant à refroidir les gaz, à l'exemple des glovers dans le procédé des chambres de plomb, se bouchent également dans peu de temps, qu'ils soient arrosés avec de l'eau ou avec de l'acide sulfurique. La cause de ce fait que, dans le procédé des chambres de plomb, les glovers ne se bouchent pas si souvent repose, comme nous l'avons trouvé, dans la teneur de l'acide des glovers en acide nitrique et en nitrose, qui produisent la dissolution des incrustations dures.

L'essence du procédé catalytique étant d'éliminer l'emploi d'acide nitrique, il est évident que les incrustations doivent être enlevées par un autre agent.

Le deuxième inconvénient, plus fâcheux encore, résulte de l'action de l'acide sulfurique concentré, contenu dans les gaz, sur les métaux (plomb, fer, etc.), donnant naissance en quantités minimes, mais suffisantes, à des combinaisons hydrogénées des éléments étrangers, par exemple de l'arsenic ou du phosphore. Ces impuretés gazeuses sont très difficiles à reconnaître et à éliminer ; elles parviennent à s'introduire dans la substance catalytique et la mettent lentement, mais sûrement, hors de service.

Tous les inconvénients précités disparaissent immédiatement en insufflant dans les gaz du grillage la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour former de l'acide sulfurique dilué, par exemple, de 10 à 40°B.

Au lieu de croûtes dures, il se forme une boue facile à enlever. Délivré d'elle, l'acide sulfurique dilué ne peut plus corroder les réfrigérants qui peuvent être construits en plomb, de sorte que la formation de combinaisons hydrogénées nuisibles est éliminée.

Après avoir traité au préalable et refroidi les gaz du grillage de la manière décrite, on les soumet à un procédé de lavage pour les dépurer définitivement et parfaitement de toutes les substances nuisibles. Ce lavage est poursuivi aussi longtemps qu'un examen optique et chimique fait constater la pureté suffisante des gaz.

C'est principalement d'un essai optique qu'on se sert pour constater ce résultat d'une manière continue. Cet essai consiste à éclairer d'un côté une couche de gaz, longue de plusieurs mètres, pendant que de l'autre, on examine la couche à travers la lumière ; on ne doit plus apercevoir alors aucune substance poussiéreuse ou nébuleuse.

Quand l'essai optique des gaz épurés a définitivement donné un résultat favorable, il importe encore de faire la recherche des impuretés qui se soustraient à cet essai, c'est-à dire celle des impuretés gazeuses. En premier lieu, il faut citer comme appartenant à cette catégorie, principalement l'hydrogène arsénié, éventuellement aussi l'hydrogène phosphoré et les vapeurs mercurielles. Pour constater la présence de ces impuretés gazéiformes, nous procédons par exemple de manière à envoyer pendant un temps assez long, par exemple 24 heures, un courant partiel du gaz épuré au travers d'un flacon laveur, chargé d'eau distillée, et à examiner ensuite cette eau d'après les méthodes chimiques connues (par exemple l'essai de Marsh). Des traces quelque peu considérables de ces impuretés sont à la longue funestes au procédé catalytique. L'efficacité de la substance catalytique diminue sûrement, sinon subiment, mais peu à peu.

Par contre, la substance catalytique conserve, comme nous l'avons trouvé, toute son efficacité pendant un temps indéfini, si l'on a soin de remplir bien exactement les conditions que nous venons d'indiquer. Après cet exposé, il est évidemment superflu de faire ressortir d'une façon particulière l'importance économique de notre invention pour le procédé catalytique. C'est en elle que repose la clé d'un nouveau procédé à fabriquer l'acide sulfurique, équivalant pour le moins à l'ancien, celui des chambres de plomb, relativement à la préparation des acides faibles, et en tout cas de beaucoup supérieur pour les acides concentrés.

Le lavage des gaz se fait le plus pratiquement au moyen d'eau ou d'acide sulfurique, dans des appareils ou flacons laveurs, tours d'arrosage, placés à la suite les uns des autres. Tout l'acide sulfurique et les autres sublimés et matières qui constituent la poussière sont ainsi retenus. On recueille les liqueurs des réfrigérants et des appareils de lavage dans des caisses recouvertes à l'intérieur de plomb pour les laisser déposer. Ensuite, on sépare l'acide sulfurique surnageant que l'on peut directement employer tel quel ou transformer en acide concentré au moyen de l'anhydride obtenu par le procédé catalytique. Dans les sédiments, se trouvent tous les produits du grillage, volatils à une température élevée, ainsi que les parties fines des minerais sulfurés ou du soufre entraînées par le courant des gaz, tel que l'arsenic, le mercure, le sélénium, le thallium, etc. Ces produits sont susceptibles d'être mis à profit d'après les méthodes connues.

Après avoir effectué de la manière décrite la dépuration complète des gaz, il ne reste plus, avant de les faire entrer dans la fabrication d'anhydride, qu'à les sécher avec soin, si le lavage a eu lieu avec de l'eau ou avec de l'acide sulfurique dilué.

Le procédé décrit est également applicable au traitement préparatoire et à la dépuration d'autres gaz sulfureux non obtenus par le grillage, de provenance quelconque, qui contiennent des impuretés nuisibles, de la catégorie indiquée ci-dessus.

III. — Substance catalytique (1)

Dans une demande de brevet que nous avons déposée en même temps que celle-ci, nous avons décrit un traitement préparatoire des gaz sulfureux bruts, ayant pour objet la dépuration desdits gaz, et au moyen duquel nous sommes arrivés à rendre absolument intacts les appareils décrits dans une autre demande du même jour, ainsi que la substance catalytique.

Dans cette même demande, nous avons en outre illustré le mode opératoire permettant d'obtenir un rendement le plus possible théorique.

Mais quand il s'agit de faire concourir notre procédé catalytique, non-seulement pour l'acide sulfurique concentré, mais aussi pour l'acide dilué, il n'importe pas seulement de faire marcher la réaction aussi quantitativement que possible, mais d'éviter également tout ce qui pourrait rendre le procédé plus coûteux, en comparaison de celui des chambres de plomb, si bon marché.

Une des opérations les plus coûteuses du procédé catalytique, c'était jusqu'à présent la compression de grandes quantités de gaz. D'une part, cette compression était nécessaire pour surmonter la grande résistance de la substance catalytique et d'autre part, d'après les indications de la littérature, pour l'obtention d'un rendement en anhydride aussi élevé que possible. On comprend sans difficulté que la compression de si grandes quantités de gaz, spécialement quand le traitement de mélanges gazeux techniques entre en question, comme par exemple de ceux provenant du grillage de pyrites, que cette compression, disons-nous, exige une dépense tellement considérable que, pour la production d'acide sulfurique dilué, il n'aurait pu être question de concurrence du procédé catalytique avec le procédé des chambres de plomb.

Dans le cours de nos recherches, nous avons constaté que la formation d'anhydride sulfurique au moyen d'anhydride sulfureux et d'oxygène n'exige non-seulement pas d'excès de pression, mais qu'elle peut marcher presque quantitativement sous la pression atmosphérique normale, et même sous une pression réduite, à condition que la substance catalytique soit disposée de façon à permettre aux gaz de passer par de grandes quantités de substance catalytique, avec une faible perte de pression seulement.

La disposition accoutumée de la substance catalytique, par exemple, de l'amiante platinée non tassée, ne le permet pas, vu l'entassement et la compression qu'elle subit par la compression continuelle unilatérale des gaz exigeant finalement une pression considérable uniquement pour la circulation des gaz à travers la substance catalytique.

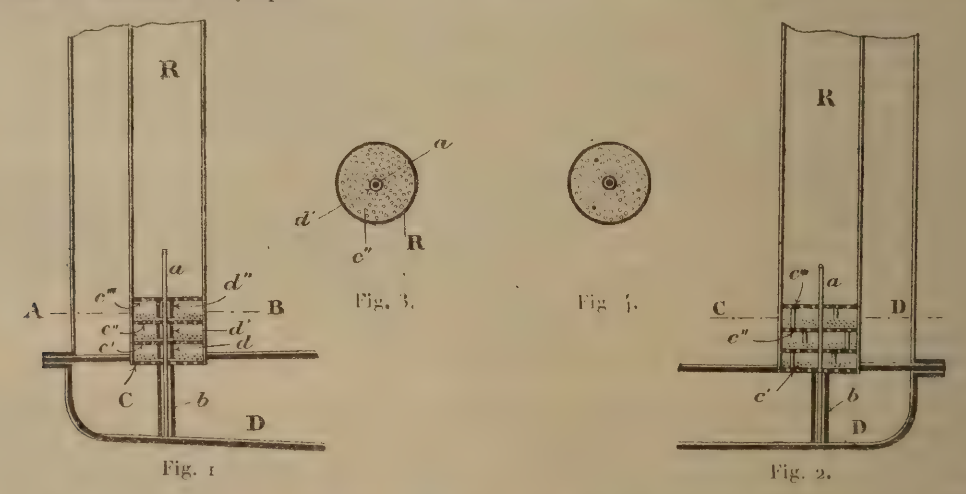


Fig. 1 Fig. 3. Fig. 4. Fig. 2.

En outre, nous avons trouvé qu'on peut atteindre d'une manière pratique le but proposé en disposant la substance catalytique en plusieurs couches minces séparées, de sorte que chaque couche forme un élément catalytique complet sur lequel la pression des éléments voisins n'exerce aucune influence. A cet effet, nous disposons la substance catalytique dans les tuyaux de contact (voir les figures 1, 2, 3, 4 ci-dessus), par exemple en plaçant dans le tuyau de contact R (voir fig. 1 du dessin annexé), une tige *a* s'appuyant sur le couvercle D et destinée à servir de guide à la substance catalytique en chargement. Ce chargement se fait de la manière que voici : sur la tige *a*, on fait glisser un tronçon de tuyau *b*, qui s'avance jusque dans le tuyau de contact. Sur ce tronçon de tuyau *b*, on fait tomber une plaque perforée *c* (tôle ou tamis) sur laquelle on étend d'une manière uniforme une quantité suffisante de substance catalytique permettant, non seulement de couvrir les perforations de la plaque, mais aussi l'espace annulaire produit entre la périphérie de la plaque et la paroi intérieure du tuyau de contact. Ce premier chargement effectué, on fait tomber sur *a* un petit tronçon de tuyau *d*, là-dessus une autre plaque perforée *c'*, qu'on charge de substance catalytique, ensuite un tronçon de tuyau *d'*, et ainsi de suite, autant de fois qu'il faut d'éléments catalytiques.

Pendant le passage du mélange gazeux à travers la substance catalytique, ces tronçons de tuyaux *d*, *d'*, empêchent que les éléments catalytiques exercent une pression les uns sur les autres. Par la carcasse de fer, consistant en des plaques perforées et des tronçons de tuyaux, cette pression est trans-

(1) Voir brevet n° 280648, 17 août 1898.

férée au couvercle fixe D et y est anéantie. Cette disposition des éléments catalytiques offre en outre l'avantage que les gaz, après avoir passé un élément, peuvent se mélanger de nouveau. En même temps, elle favorise utilement l'égalisation de la température entre les gaz passant par les éléments catalytiques, à des endroits différents, de manière que le refroidissement, prescrit dans notre demande du même jour, peut facilement produire son effet.

Pour ces motifs, notre invention diffère essentiellement d'une disposition qui a été décrite dans le brevet allemand n° 52000 (1).

L'effet technique de notre invention est facile à comprendre. La pression nécessaire à refouler ou à aspirer le mélange gazeux à travers la substance catalytique est réduite à une minime proportion. En opérant, par exemple, sur les gaz provenant du grillage de pyrite, la différence de pression avant et après la substance catalytique ne s'élève qu'à quelques centimètres de mercure, pour un effet qui correspond approximativement à celui de l'exemple concret donné dans notre brevet de même date.

Par conséquent, la circulation des gaz à travers la substance catalytique peut s'effectuer au moyen d'appareils mécaniques d'un travail très économique. Puisque le procédé chimique marche même sous une pression réduite d'une façon presque quantitative, notre invention a rendu possible qu'on place la force motrice du courant gazeux derrière les appareils à absorption et les appareils catalytiques. Ceci est parfois avantageux, vu que la quantité de gaz à aspirer à cet endroit, par suite de la disposition d'un volume d'anhydride sulfureux et d'un demi-volume d'oxygène, a diminué de 1/2 fois le volume du gaz sulfureux y contenu.

Il va sans dire que la décharge de pression des éléments catalytiques peut se faire d'autres manières, sans porter atteinte aux bases de notre invention.

On peut, par exemple, remplacer les tronçons de tuyaux *d*, *d'* par de petits trépieds, comme l'indique la fig. 2 du dessin, qui n'exige pas de plus amples explications.

De pareilles modifications tombent sous le coup de notre invention, dont le principe consiste à décharger la substance catalytique par suite de sa disposition en plusieurs couches minces, de la contre-pression des couches voisines, mais sans porter préjudice au refroidissement du tuyau de contact, ou sans permettre aux gaz de prendre un autre chemin que celui à travers la substance catalytique.

Les fig. 3 et 4 sont respectivement des coupes faites suivant les lignes AB et CD des fig. 1 et 2.

Sur l'action des acides sulfurique et azotique sur l'acide hypoazotique

Par MM. **Lunge** et **E. Weintraub**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, pp. 393 et 417).

Introduction

L'action de l'acide sulfurique sur les oxydes d'azote a été l'objet de nombreuses recherches, surtout au point de vue de la théorie de la formation d'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Ces recherches ont tout à fait élucidé la question de la manière dont se comportent le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote et l'anhydride azoteux vis-à-vis de l'acide sulfurique, mais il n'en est pas de même en ce qui concerne l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde d'azote, Az^2O^4. Les anciens travaux se ressentent tous du manque de connaissance de la nature de l'acide nitrosyle sulfurique, et il suffira de rappeler, à ce sujet, les dernières recherches de Cl. Winkler et de Lunge.

Dans son travail « Sur l'action de l'acide sulfurique sur les acides de l'azote », Lunge (1) tire les conclusions suivantes de ses essais.

Proposition I. — « L'acide hypoazotique ne peut exister en présence d'acide sulfurique ; il se décompose en acide azoteux, qui forme immédiatement, avec une partie de l'acide sulfurique, de l'acide nitrosyle-sulfurique, et en acide azotique, qui se dissout comme tel, d'après l'équation :

$$Az^2O^4 + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>SO^2 = SO^2\!\!<\begin{matrix} OH \\ OAzO \end{matrix} + HAzO^3.$$

Proposition II. — « L'acide nitrosyle-sulfurique se dissout dans l'acide sulfurique en excès » en donnant une solution incolore. Mais cette solubilité ne va pas au-delà d'une certaine limite, que l'on peut désigner par capacité de saturation de l'acide sulfurique pour l'acide introsyle-sulfurique et qui est d'autant plus élevée que l'acide sulfurique est plus concentré. Au delà de cette limite, on constate l'apparition d'une coloration jaunâtre, et l'acide nitrosyle-sulfurique en excès semble être imparfaitement combiné.

Ces deux propositions ramènent l'action de l'acide sulfurique de différents degrés de concentration sur l'acide hypoazotique à la manière dont se comportent les dissolutions d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique. La méthode employée par Lunge consistait à chauffer l'acide sulfurique additionné d'acide hypoazotique. Si le pouvoir réducteur du mélange (déterminé à l'aide de $KMnO^4$) ne change pas, par un chauffage prolongé, on a la preuve que l'acide hypoazotique a été quantitativement combiné, à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique, car l'acide hypoazotique « libre » aurait dû s'échapper. Tel a été approximativement le cas avec l'acide sulfurique concentré de d. 1,84. En chauffant les mélanges d'acide hypoazotique et d'acides sulfuriques moins concentrés (d. inférieure à 1,65), le pouvoir réducteur change. Mais Lunge estime que ces mélanges-là aussi ne contiennent pas d'acide hypoazotique libre, et il explique leur instabilité, suivant la proposition II, par l'instabilité de l'acide nitrosyle-

(1) Voir Lunge A. 1. 1893, p. 774.

sulfurique même dans une solution étendue d'acide sulfurique. Tous les essais de Lunge ont été faits de telle manière, que l'acide sulfurique n'a été additionné que de quantités relativement très faibles d'acide hyponitrique. C'est ainsi, par exemple, qu'on a pris, généralement 2 et, tout au plus, 5 centimètre cubes d'acide hypoazotique pour 100 centimètres cubes d'acide sulfurique d. 1,84. Ces essais de Lunge sont partiellement en désaccord avec ceux de Winkler [1] qui ont été faits bien plus tôt. Suivant Winkler, un mélange d'acide sulfurique à 66° et d'acide hyponitrique présente, déjà à froid, une teinte jaune-rouge, émet des vapeurs rouges et donne lieu, à chaud, à un dégagement tumultueux d'acide hypoazotique gazeux. La plus grande partie d'acide hypoazotique s'échappe de cette manière, et le résidu se comporte bien comme une solution d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique. De ces essais, Winkler avait conclu que l'acide hyponitrique ne se mélange que mécaniquement avec l'acide sulfurique, ou bien qu'il est, tout au plus, imparfaitement combiné à ce dernier. Ce n'est qu'en chauffant qu'une petite portion d'acide hypoazotique se décomposerait en oxygène et acide azoteux, ce dernier se combinant à l'acide sulfurique, pour former l'acide nitrosyle-sulfurique. Dans le cas d'acides sulfuriques dilués, ce dernier cas ne se présenterait pas, et, déjà à partir d'un acide marquant 60° Bé, tout l'acide hypoazotique ajouté s'échapperait complètement et la liqueur résiduelle ne décolorerait plus le caméléon.

Quoique cette dernière observation fût réfutée par les essais ultérieurs de Lunge [2], il n'en est pas moins vrai que quelques faits, tel le dégagement tumultueux d'acide hypoazotique d'une solution d'acide sulfurique concentré, ne peuvent être directement expliqués par la proposition I de Lunge. Comme les essais de Winkler étaient simplement qualitatifs, Lunge estime que le phénomène observé ne se manifeste que lorsque le mélange renferme beaucoup plus d'acide hypoazotiqne que le plus fort mélange dont il s'est servi pour ses essais. Cette manière de voir comprend implicitement que sa proportion relative à la transformation de l'acide hypoazotique en acide nitrosyle-sulfurique et en acide azotique, en présence d'acide sulfurique, n'a qu'une valeur limitée. Aussi convient-il de formuler cette proposition de la manière suivante :

« Les premières portions d'acide hypoazotique ajouté à l'acide sulfurique se combinent quantitativement à ce dernier, à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique ; en même temps il y a mise en liberté d'acide azotique. Mais, au-delà d'une certaine limite, l'acide hypoazotique, sans subir une décomposition quelconque, se dissout dans l'acide sulfurique en excès. »

Le point de départ des essais dont il sera question plus loin a été l'examen de la limite de saturation de l'acide sulfurique par l'acide hypoazotique, et, autant que possible, la détermination de cette limite, pour les acides de différentes concentrations. Il a été constaté, au cours des recherches, que semblable limite de saturation n'existe pas et qu'il faut chercher ailleurs l'explication des phénomènes dont il est question. L'équilibre, dans les mélanges d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique, est un équilibre *dynamique*, c'est-à-dire un état d'équilibre entre deux réactions contraires, suivant le schéma.

$$H^2SO^4 + Az^2O^4 \rightleftarrows SO^5AzH + HAzO^3.$$

L'échange, dans le sens de la réaction de gauche à droite, n'est que limité, par suite de la formation d'acide azotique, qui, à son tour, peut agir sur l'acide nitrosyle-sulfurique, avec reformation d'acide sulfurique et de peroxyde d'azote libre.

Le présent travail donne la description des essais qui permettent d'admettre l'état d'équilibre décrit plus haut ; ces essais n'ont pour but que de prouver *l'existence* de l'état d'équilibre, toutes les considérations théoriques d'ordre physique et mathématique ne pouvant trouver place ici.

Quelques essais sur la manière dont se comportent les solutions saturées d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique d. 1,84 et 1,710.

A. — Essais avec l'acide sulfurique a 66° Bé. — L'acide nitrosyle-sulfurique employé a été préparé en décomposant l'acide impur par l'eau, et dirigeant les vapeurs nitreuses formées dans l'acide sulfurique concentré et pur. L'acide nitrosyle-sulfurique ainsi obtenu est souillé par de petites quantités seulement d'acide sulfurique dont on ne parvient à le débarrasser par aucun moyen physique ou mécanique. Mais cette impureté n'a aucune influence sur la méthode suivie pour déterminer le degré de solubilité. Voici, au reste, la description de cette méthode. A une quantité indéterminée d'acide sulfurique on ajoute une quantité également indéterminée d'acide nitrosyle-sulfurique, jusqu'à ce que ce dernier ne se dissolve plus et forme un résidu plus ou moins fort. La liqueur trouble ainsi obtenue est abandonnée au repos, pendant quelques jours, dans un récipient clos. Elle devient tout à fait claire, l'acide nitrosyle-sulfurique en excès, pulvérulent, se transforme presqu'entièrement en magnifiques cristaux qui adhèrent fortement au fond du vase. De la liqueur claire on prélève une partie déterminée que l'on laisse couler dans un petit flacon jaugé ; on dilue avec de l'acide sulfurique concentré et pur jusqu'au trait de jauge, et on dose l'acide nitrosyle sulfurique, d'une part avec le nitromètre, d'autre part à l'aide de permanganate. La concordance des résultats obtenus par les deux méthodes est, en même temps, un indice de la pureté de l'acide nitrosyle-sulfurique employé. La détermination de la solubilité a été faite à 19° C.

I. *Essai.* — Le poids de la portion prélevée = 4,6745 gr. Elle a été diluée, à l'aide d'acide sulfurique concentré, à 100 centimètres cubes. — 5 centimètres cubes de cette liqueur avaient dégagé, dans le nitromètre, 22,21 cc. de bioxyde d'azote AzO (réduit) : la liqueur — 100 centimètres cubes — renferme

---

(1) En répétant ses essais, Winkler, comme il l'a déclaré à Lunge, n'a plus obtenu le résultat mentionné en dernier lieu.

(2) On trouvera une description détaillée des phénomènes dont il s'agit ici dans Lunge, *Handbuch der Sodaindustrie*, 2e édition, volume I, p. 132 et suiv.

donc 2,5254 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique. En déduisant le poids de l'acide nitrosyle-sulfurique du poids de la solution, on obtient le poids de l'acide sulfurique, soit 4,6745 gr. — 2,5254 gr. = 2,1491 gr. d'acide sulfurique, c'est-à-dire que 1 gramme d'acide sulfurique à 66° dissout $\frac{2,5254}{2,1491}$ = 1,1751 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique, à 19° C. En titrant cette même solution par une liqueur déci-normale de permanganate, on avait trouvé que 50 centimètres cubes de caméléon consommaient 12,50 cc. de solution. — 100 centimètres cubes renferment donc 2,5212 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique, et la quantité d'acide sulfurique est de 2,1533 gr. ; 1 gramme d'acide sulfurique à 66° dissout, par conséquent, 1,1709 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique, à 19° C.

II. *Essai* fait avec une solution saturée fraîchement préparée : a donné les résultats suivants, pour 1 gramme d'acide sulfurique à 66° : 1,1757 d'acide nitrosyle-sulfurique, avec le nitromètre ; 1,1482, avec le caméléon. La moyenne des 4 déterminations indique que : 1,172 *gr. d'acide nitrosyle-sulfurique peuvent être dissous à* 19° C. *dans* 1 *gramme d'acide sulfurique d.* 1,84. La solubilité augmente très fortement avec la température. Le poids spécifique de la solution est sensiblement de 1,89, d'où il résulte que le volume de l'acide sulfurique augmente de plus du double.

Les solutions moyennement concentrées d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique concentré sont tout à fait incolores ; une coloration jaune verdâtre faible ne se manifeste qu'avec les solutions très concentrées, ayant presque atteint la limite de saturation. Mais, même dans ce dernier cas, l'atmosphère, en récipient clos, ne présente pas la moindre trace de coloration. La grande stabilité des solutions faiblement concentrées d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique concentré a été mise en évidence par les essais antérieurs de Lunge. Mais la solution saturée possède aussi une stabilité remarquable. Aucune perte sensible d'azote ne se manifeste en chauffant, pendant plusieurs heures, à 40-60° C. Il est vrai qu'au dessus de 100°, la solution se colore en vert faible (les solutions diluées restent incolores) et qu'il y a production d'un très léger dégagement gazeux. Cette coloration verte est d'autant plus intense que la température est plus élevée ; mais, d'autre part, elle disparaît d'autant plus rapidement. A 100°, le phénomène se maintient plus d'une heure ; mais, en chauffant dans un tube à réaction, à feu nu, il ne dure que quelques secondes, et, suivant le mode de chauffage, la perte d'azote est variable et oscille entre 5 et 8 %.

Après la disparition de la teinte verte, on observe, en continuant à chauffer, la coloration jaune-rouge décrite par Lunge, coloration qui disparaît de nouveau par le refroidissement.

B. Essais avec l'acide sulfurique a 60° Bé (d. 1,710). — La détermination de la solubilité a été faite d'après la même méthode que dans le cas d'acide sulfurique concentré.

I. *Essai.* — Poids de la solution prélevée : 4,8884 gr. ; dilution à 100 centimètres cubes, avec de l'acide sulfurique concentré et pur. — 5 centimètres cubes ont dégagé, dans le nitromètre, 14,23 cc. de bioxyde d'azote AzO (réduit).

100 centimètres cubes de mélange renferment donc 1,6181 gr. d'acide nitrolyse-sulfurique, et 4,884 — 1,6181 = 3,2702 gr. d'acide sulfurique, c'est-à-dire que 1 gramme d'acide sulfurique à 60° Bé dissout, à 19° C., 0,4948 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique. D'autre part, 40 centimètres cubes de caméléon déci-normal ont consommé 15,77 cc. de solution diluée à 100 centimètres cubes, ce qui représente 1,6107 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique et 3,2777 gr. d'acide sulfurique. En d'autres termes, 1 gramme d'acide sulfurique à 60° Bé dissout 0,4914 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique.

II. *Essai* fait avec une solution fraîchement préparée. — Le nitromètre a fourni 0,4944 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique pour 1 gr. d'acide sulfurique à 60° Bé.

Moyenne des trois déterminations : 0,4935 gr. *d'acide nitrosyle-sulfurique peuvent se dissoudre, à* 10° C. *dans* 1 *gramme d'acide sulfurique à* 60° Bé. — La solution saturée est, comme dans le cas d'acide sulfurique concentré, jaune verdâtre ; l'atmosphère au-dessus de la liqueur est tout à fait incolore. La stabilité des solutions étendues d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique à 60° Bé a été démontrée par Lunge et Zaloziecki.

L'essai suivant montre que même la solution saturée est extraordinairement stable, à la température de 40° C. et que quelques unités pour cent seulement d'acide azoteux employé s'échappent très lentement.

Cet essai a été fait de la manière suivante.

La solution saturée, placée dans un tube à quatre boules de Mitscheslich, a été soumise à l'action d'un courant d'acide carbonique, provenant d'un gazomètre et desséché sur l'acide sulfurique. L'appareil et la solution se trouvaient dans un grand vase rempli d'eau, dont la température a été maintenue constante à 40° C. L'acide carbonique et les vapeurs d'acide azoteux entraînées traversaient un tube à dix boules rempli d'acide sulfurique concentré, pour retenir l'acide azoteux.

47,9210 gr. de solution employée dans l'essai II ont été versés dans le tube de Mitscheslich et soumis, pendant douze heures, à l'action d'un courant bien réglé d'acide carbonique (4 litres par heure). L'appareil contenait, suivant les données analytiques de l'essai II, 4,7439 gr. d'anhydride azoteux Az^2O^3.

Au bout de douze heures, l'acide sulfurique a été complété à 100 centimètres cubes — 40 centimètres cubes de caméléon déci-normal ont consommé 30,77 cc. de ce mélange, c'est-à-dire que 0,2470 gr. d'acide nitreux se sont échappés, soit une perte de 5,20 %. Le même essai a été poussé plus loin, et traité, pendant neuf heures encore, par l'acide carbonique, à 40° C. — L'acide sulfurique avait exigé 83,18 cc. de caméléon déci-normal, correspondant à 0,1581 gr. Az^2O^3, ou 3,33 %. En continuant l'expérience, il y avait de nouvelles pertes d'acide azoteux. Les phénomènes qui se manifestent en chauffant la solution dans un courant d'acide carbonique, peuvent peut-être s'expliquer de la manière suivante. L'acide azoteux doit sa formation à l'action de l'eau contenue dans l'acide sulfurique à 60° Bé. A côté de grandes quantités d'acide nitrosyle-sulfurique, la solution renferme donc aussi des traces d'acide azoteux. Le courant d'acide carbonique, entraînant l'acide azoteux libre, rompt continuellement l'équilibre et provoque une formation nouvelle d'acide azoteux.

Action de l'acide sulfurique d. 1,84 sur l'acide hypoazotique.

L'acide hypoazotique nécessaire a été préparé d'après la méthode de Gay-Lussac, en chauffant du nitrate plombique fortement desséché, et condensant les vapeurs dans un tube en U, placé dans un mélange réfrigérant. Le liquide ainsi obtenu ne renferme que des traces d'acide azotique, à condition qu'on laisse partir les premières portions des vapeurs émises.

Pour observer les phénomènes que provoque l'addition d'acide hypoazotique à l'acide sulfurique, on ne prendra, de ce dernier, que de petites quantités, soit 10 à 20 centimètres cubes. L'acide sulfurique est versé dans un petit ballon jaugé, et, après chaque addition d'acide hypoazotique, on bouche le flacon et on agite fortement, afin que les vapeurs d'acide hypoazotique soient intégralement absorbées. Comme l'acide sulfurique s'échauffe assez fortement, il convient de refroidir le ballon, de temps en temps. Si l'on ajoute, au moyen d'une burette, de l'acide hypoazotique à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, les premiers 2 centimètres cubes sont absorbés et la liqueur reste incolore. Ce n'est qu'en ajoutant 2,5-3 cc. d'acide hypoazotique, c'est-à-dire lorsque la solution renferme un peu plus de 20 $^0/_0$ de peroxyde d'azote Az^2O^4, que l'acide sulfurique commence à prendre une légère teinte jaunâtre ; en même temps, l'atmosphère au-dessus de l'acide sulfurique prend aussi une légère teinte rouge-jaunâtre. La coloration de la liqueur, et plus encore celle de l'atmosphère, devient de plus en plus intense à mesure que l'on continue l'addition d'acide hypoazotique. Celui-ci se mélange de plus en plus difficilement avec l'acide sulfurique et forme d'abord des gouttelettes rouge-jaunâtre qui ne disparaissent que par une agitation vigoureuse. Enfin, on atteint un point où l'acide hypoazotique ne se mélange plus du tout avec l'acide sulfurique, et, par le repos, l'acide hypoazotique en excès se réunit, à l'état de couche rouge, au-dessus de l'acide sulfurique coloré en rouge-jaunâtre.

Arrivé à ce point, le mélange d'acide sulfurique et d'acide hypoazotique constitue une solution *sursaturée* d'acide nitrosyle-sulfurique. Au bout de quelque temps, il s'y forme de magnifiques cristaux caractéristiques d'acide nitrosyle-sulfurique, et bientôt ils remplissent toute la liqueur. Lorsque la cristallisation n'a pas lieu spontanément, on l'amorce par l'addition d'une toute petite quantité d'acide nitrosyle-sulfurique. S'il est prouvé ainsi que l'acide nitrosyle-sulfurique se forme à l'aide d'acide hypoazotique, on doit admettre que la coloration rouge-jaunâtre de la solution et des vapeurs est due à la présence d'acide hypoazotique libre et non décomposé. Lorsque la liqueur renferme 20 à 30 $^0/_0$ d'acide hypoazotique, elle est déjà manifestement jaune, de même que les vapeurs qui la surmontent. En admettant que tout l'acide hypoazotique ajouté a été transformé en acide nitrosyle-sulfurique, cette solution devrait contenir moins de 0,5 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique pour 1 gramme d'acide sulfurique. Mais une solution de cette force est, pour ainsi dire, encore complètement incolore. De même, une solution saturée d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique ne présente qu'une légère coloration jaune-verdâtre, tout à fait différente de la coloration jaune-rougeâtre dont il est question.

Une preuve plus nette encore est que, ici aussi, l'air qui se trouve au-dessus de la solution saturée (environ 2 grammes d'acide nitrosyle-sulfurique pour 1 gramme d'acide sulfurique) est complètement incolore. La coloration jaune n'est pas fonction de quantités déterminées des corps en présence. On doit admettre que l'acide hyponitrique ajouté se scinde, dès le début, en deux parties, dont l'une se combine à l'acide sulfurique, et dont l'autre se dissout, à l'état tel quel, dans la solution.

Pour expliquer cette manière dont se comporte l'acide hyponitrique vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, il suffit d'admettre la proposition suivante qui, du reste, a été pleinement confirmée par tous les essais ultérieurs.

« Les mélanges d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique concentré présentent un état d'équilibre entre la tendance de l'acide sulfurique à se combiner à l'acide hypoazotique, pour former de l'acide nitrosyle-sulfurique et de l'acide azotique et la tendance de l'acide azotique formé à réagir, à son tour, sur l'acide nitrosyle-sulfurique, avec formation d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique. »

En outre, la première réaction, c'est-à-dire l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hypoazotique, l'emporte de beaucoup sur la seconde, de sorte que l'acide hypoazotique libre n'existe qu'en petite quantité, lorsque des quantités sensiblement égales d'acide sulfurique et d'acide azotique se partagent une quantité déterminée de peroxyde d'azote Az^2O^4.

Le phénomène qui a lieu lorsque l'on mélange l'acide hypoazotique et l'acide sulfurique peut donc être expliqué de la manière suivante. Les premières portions d'acide hypoazotique sont, pour ainsi dire, quantitativement transformées en acide nitrosyle-sulfurique, attendu que la quantité d'acide sulfurique est forte, et celle d'acide azotique formé bien faible. L'addition de chaque nouvelle goutte d'acide hypoazotique diminue la quantité d'acide sulfurique en présence et augmente la proportion d'acide azotique, de sorte qu'une portion de plus en plus forte d'acide hypoazotique ajouté reste à l'état de liberté, tandis qu'une portion de plus en plus faible entre en combinaison.

Cependant, la quantité d'acide hypoazotique libre ne constitue qu'une fraction de l'acide combiné à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique, même lorsque la proportion d'acide sulfurique a relativement beaucoup diminué.

L'hypothèse ci-dessus explique aussi les observations faites par Lunge et Winkler avec l'acide sulfurique concentré. Les essais de Lunge ont consisté à additionner une forte quantité d'acide sulfurique d'une faible quantité de peroxyde d'azote, soit, tout au plus, 5 ou 7 centimètres cubes Az^2O^4 pour 100 centimètres cubes H^2SO^4. Si l'on admet que tout l'acide hypoazotique a été transformé en acide nitrosyle-sulfurique, on trouve que la quantité d'acide sulfurique en présence est de 176 grammes environ, celle d'acide azotique de 5 grammes environ, c'est-à-dire trente-cinq fois autant d'acide sulfurique que d'acide azotique. On voit donc que, dans ces conditions, la quantité d'acide hypoazotique peut être tout à fait insignifiante.

La proposition de Lunge : « l'acide hypoazotique ne peut exister, comme tel, en contact avec l'acide sulfurique, mais se dédouble en acides nitreux et nitrique » n'a, à ce point de vue, que la valeur d'une

loi limite, qui se vérifie d'autant plus que la proportion d'acide hypoazotique est plus faible. Au point de vue pratique, il n'y a que des traces d'acide hypoazotique, quand la proportion est de 1 : 4.

Winkler, au contraire, ajoutait à l'acide sulfurique une grande quantité d'acide hypoazotique, de telle sorte que cet acide se dissolvait, à l'état tel quel, en quantité non négligeable. En chauffant ce mélange, la quantité de peroxyde d'azote mis en liberté ne permet pas, comme le fait Winkler, de tirer une conclusion directe, au point de vue de l'acide hypoazotique libre, car le dégagement d'acide hypoazotique détermine, l'équilibre étant rompu, une formation nouvelle de peroxyde d'azote.

La réaction a lieu suivant le schéma

$$SO^2 \begin{cases} OH \\ OAzO \end{cases} + HAzO^3 \longrightarrow H^2SO^4 + Az^2O^4$$

c'est-à dire en consommant de l'acide azotique et régénérant de l'acide sulfurique et du peroxyde d'azote. Les quantités de peroxyde d'azote qui s'échappent librement diminuent donc peu à peu, et cela pour les deux raisons suivantes : parce que, en premier lieu, la quantité d'acide hypoazotique en présence, soit libre ou combiné, diminue, et que, en second lieu, le mélange devient de plus en plus pauvre en acide azotique et de plus en plus riche en acide sulfurique.

Les quantités d'acide hypoazotique qui s'échappent sont donc une fonction très compliquée du temps ; théoriquement parlant, elles ne disparaissent jamais complètement, mais, au point de vue pratique, le phénomène diminue graduellement. Il y a lieu de mentionner cependant encore un facteur, c'est-à-dire la forte tension de l'acide azotique même. Par suite de la volatilité de l'acide azotique, le mélange acide en dégage constamment une certaine quantité. Il ne peut donc pas agir sur l'acide nitrosyle-sulfurique, ce qui est éminemment favorable à la transformation de l'acide hypoazotique à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique. Suivant le mode de chauffage, en vase ouvert, ou dans un courant de gaz, ou dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux, les quantités d'acide azotique qui s'échappent sont variables, et aussi, par conséquent, la quantité d'acide hypoazotique qui se dégage librement.

Enfin, le chauffage détermine un déplacement d'équilibre en faveur de l'acide azotique, de sorte que la quantité de peroxyde d'azote libre n'est pas la même à haute température qu'à la température ordinaire.

Les essais suivants ont été faits dans le but de voir si réellement les mélanges chauffés se comportent comme il vient d'être indiqué.

Saturation de l'acide sulfurique concentré d'acide hypoazotique et action de la chaleur — 40° — sur le mélange. — L'acide sulfurique concentré, placé dans un petit ballon jaugé, est additionné d'acide hypoazotique, jusqu'à ce qu'une partie de ce dernier ne se dissolve plus ; on ajoute alors, goutte à goutte, de l'acide sulfurique pour dissoudre l'excès d'acide hypoazotique.

A l'aide d'une pipette, on prélève, de cette solution, une certaine partie qu'on laisse couler dans une petite fiole jaugée, et l'on pèse. Pour éviter des pertes d'acide hypoazotique, par évaporation, on dispose dans la fiole une petite couche d'acide sulfurique concentré qui a pour but d'absorber l'acide hypoazotique libre. On remplit alors à la marque, avec de l'acide sulfurique pur, et on titre au caméléon, ou bien on examine au nitromètre.— 1. *Essai.* Poids de la solution prélevée : 3,5270 gr. dilués à 100 centimètres cubes ; 75 centimètres cubes de caméléon déci-normal ont nécessité 19,77 cc. de solution ; d'où 1,7405 gr. d'acide hypoazotique contenus dans 100 centimètres cubes ; la quantité d'acide sulfurique est donnée par différence, soit 3,5270 — 1,7405 = 1,7865 gr. c'est-à-dire qu'il y 0,9769 gr. Az^2O^4 par gramme d'acide sulfurique.— 2. *Essai* fait avec une solution fraîchement préparée ; échantillon prélevé : 2,0024 gr. dilué à 50 centimètres cubes ; — 2 centimètres cubes ont donné, dans le nitromètre, 19, 40 cc. AzO (réd.). Dès lors 0,9987 gr. Az^2O^4 et 1,0037 gr. H^2SO^4, en d'autres termes, 1 gramme H^2SO^4 dissout 0,9950 Az^2O^4. Les essais ont été faits à 19°,5 C.

D'après Winkler, « l'acide hypoazotique liquide est miscible en toutes proportions, aussi bien avec l'acide sulfurique à 66° qu'avec l'acide à 60° », fait qui est infirmé par ces essais A chaud, ce mélange se comporte à peu près comme l'a décrit Winkler. Lorsque l'on chauffe en vase ouvert, le peroxyde d'azote s'échappe, d'abord assez rapidement, ensuite de plus en plus lentement. Après plusieurs heures de chauffage, le liquide est encore jaune clair, et il se dégage encore de l'acide hypoazotique

Les essais suivants ont pour but de prouver la formation d'acide hypoazotique, pendant le chauffage.

1. *Essai.*— Le mélange, placé dans un appareil à potasse, est maintenu à une température constante, dans un grand récipient faisant office de bain-marie. Un courant régulier d'acide carbonique (4 litres par heure), sortant d'un gazomètre gradué, traverse l'appareil. Il passe ensuite à travers un tube à dix boules rempli d'acide sulfurique concentré que l'on transvase, l'opération terminée, dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes. On remplit à la marque, on titre au caméléon et on analyse au nitromètre.

Le permanganate est exprimé en Az^2O^4, et la différence entre le titrage au caméléon et le dosage au nitromètre donne la quantité d'acide azotique $HAzO^3$ mis en liberté. Les essais ultérieurs prouvent suffisamment que ce mode de calcul est parfaitement fondé. Voici un exemple destiné à mettre en évidence la manière de calculer.

Soient a le nombre de centimètres cubes de caméléon déci-normal et b le nombre de centimètres cubes AzO (réduit à 0° et 760 millimètres). La quantité de Az^2O^4 est représentés par

$$\frac{a.\,92}{20000} = 0{,}0046\,a \text{ grammes } (1)$$

Le nombre de centimètres cubes AzO correspondant à cette quantité Az^2O^4 est donné par la formule.

$$\frac{a.\,92.\,60.\,1000}{20000.\,92.\,1{,}343} = \frac{3}{1{,}343}a \; (2).$$

Cette formule permet de calculer, à l'aide du nombre de centimètres cubes de caméléon déci-normal, le nombre correspondant de centimètres cubes AzO (réd.). La différence $\left(b - \frac{3}{1,343}a\right)$ centimètres cubes AzO est due à l'acide azotique $HAzO^3$ dont la quantité est égale à

$$\left(b - \frac{3}{1,343}a\right) \cdot \frac{1,343 . 63}{30 . 1000} \quad (3).$$

Si l'hypothèse sur laquelle est basé le calcul est juste, la somme de Az^2O^4 entraîné et de $HAzO^3$ doit être égale à la perte de poids réelle qu'éprouve le récipient.

Ce premier essai a eu pour point de départ un mélange contenant environ 20 % Az^2O^4. Les 47,1774 gr. versés dans l'appareil à potasse contenaient, d'après l'analyse, 7,8220 gr. Az^2O^4 pour 39,3534 gr. H^2SO^4, soit 19,87 % Az^2O^4. Ce mélange était, à la température ordinaire, presque complètement incolore, de sorte que l'acide hypoazotique libre ne s'y trouvait pas, en quantité pondérable. Soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique, à 40°, le mélange se colore très faiblement et émet des vapeurs rouges. L'opération n'est terminée qu'après plus de vingt heures. L'acide sulfurique avait consommé 153,73 centimètres cubes de caméléon déci-normal ; dans le nitromètre : 10 centimètres cubes, c'est-à-dire 101,60 cc. AzO. L'acide sulfurique total — 200 centimètres cubes — aurait donc dégagé 2,032 cc. AzO. Ces données permettent de calculer : 0,7072 gr. Az^2O^4 et 4,7623 gr. $HAzO^3$, dont la somme est 5,4095 gr. ; la perte de poids éprouvée par le récipient était de 5,4778 gr. Cette concordance montre que le mélange dégage Az^2O^4, c'est-à-dire qu'il contenait, à tout instant, de l'acide hypoazotique libre. La proposition II de Lunge ne peut donc être maintenue. L'analyse du résidu avait permis de constater une perte de 0,7099 gr. Az^2O^4, au lieu de 0,7072 gr. et cette concordance prouve que Az^2O^4 recueilli provient de la solution, et qu'il n'est pas dû à une décomposition d'acide azotique, pendant l'évaporation. Le résidu de l'appareil à potasse était constitué par une solution d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique, contenant des traces tout à fait insignifiantes d'acide azotique. Le calcul est fait de la manière suivante : Si a représente le nombre de centimètres cubes de caméléon déci-normal consommés par le résidu, le nombre de centimètres cubes AzO est donné par la formule $\frac{a . 3}{2 \times 1,343}$ (4), en admettant que la liqueur contient $SO^2 \langle {}^{OH}_{OAzO}$.

Le poids de la liqueur résiduelle était de 41,6996 gr. — 4,2848 gr. en ont été prélevés, dilués à 100 centimètres cubes avec de l'acide sulfurique concentré et pur, et soumis à l'analyse. Les déterminations faites sur des parties aliquotes et calculées sur 100 centimètres cubes ont fourni les résultats suivants : 159,24 cc. de caméléon déci-normal et 179,00 cc. AzO. Suivant la formule (4) le permanganate correspond à 177,85 cc. AzO ; la différence de 1,15 cc. AzO correspond à 0,0032 gr. $HAzO^3$. Dès lors, le résidu total de 41,6996 gr. renferme 9,8404 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique et 0,0315 gr. d'acide azotique, en d'autres termes, le résidu est presqu'exclusivement constitué par de l'acide nitrosyle-sulfurique. A ces 9,8404 gr. SO^5AzH devraient correspondre 4,8814 gr. $HAzO^3$, or, la somme de l'acide azotique recueilli et de l'acide non entraîné n'est que

$$4,7623 - 0,0315 = 4,7938 \text{ grammes.}$$

Ces faits s'expliquent très bien en admettant la reformotion d'acide hyponitrique, par suite de la rupture incessante d'équilibre par le courant gazeux. Les deux faits suivants plaident contre l'hypothèse de la présence d'acide hyponitrique dès le début : 1° la coloration excessivement faible de la liqueur, même à 40° ; 2° la lenteur du phénomène.

Il est difficile d'admettre que 0,7072 gr. Az^2O^4 nécessitent, pour être entraînés par un fort courant gazeux, à 40°, plus de vingt heures ; dans le même espace de temps 4,7623 gr. $HAzO^3$ ont été entraînés, et cet acide est beaucoup moins volatil.

2. *Essai.*— Cet essai prouve que le dégagement d'acide hypoazotique cesse en même temps que le dégagement de l'acide azotique, c'est-à-dire que l'acide hypoazotique se dégage aussi longtemps que la liqueur renferme encore de l'acide azotique.

L'essai a été fait de la même manière que l'essai précédent, si ce n'est qu'il a été interrompu de temps en temps et que l'acide sulfurique a été analysé. L'appareil à potasse a été rempli de 32,4240 gr. d'un mélange fortement coloré en jaune et renfermant 12,0381 gr. Az^2O^4 ; il a été soumis à l'action du courant gazeux à 30°.

Voici les résultats obtenus :

		Az^2O^4	$HAzO^3$
		grammes	grammes
I	au bout de 2 heures	1,4485	0,4769
II	au bout d'une nouvelle période de 2 heures	0,9930	0,5984
III	» » » » 2 »	0,6289	0,5093
IV	» » » » 2 »	0,4511	0,4899
V	» » » » 2 »	0,3826	0,5471
VI	» » » » 4 »	0,5179	0,8762
VII	» » » » 4 »	0,3428	0,6327
VIII	» » » » 4 »	0,1961	0,3819
IX	» » » » 4 »	0,0969	0,2018
X	» » » » 4 »	0,0355	0,0759
XI	» » » » 4 »	traces	traces
	Après 34 heures	5,0933 gr.	4,7901 gr.

La somme des acides hypoazotique et azotique, soit 9,8834 gr. concorde assez bien avec la perte de poids éprouvée par le récipient, soit 9,6111 gr. en tenant compte du grand nombre d'analyses faites. Le résidu est constitué, comme le montre l'analyse, par une solution d'acide nitrosyle-sulfurique pur dans l'acide sulfurique.

Le fait que le dégagement de l'acide hypoazotique ne se manifeste qu'aussi longtemps que le mélange renferme de l'acide azotique, oblige d'admettre une relation entre les deux phénomènes.

Il est impossible d'admettre que la volatilité des deux acides soit identique, d'autant plus que le même fait se manifeste également, comme on le verra plus loin, avec l'acide sulfurique à 60° Bé.

Cet essai prouve aussi que l'hypothèse d'une certaine limite de saturation pour l'acide hypoazotique n'est plus admissible ; il ne reste qu'à admettre l'état d'équilibre et la reformation de peroxyde d'azote à chaud, hypothèse qui explique tous les phénomènes.

3. *Essai.* — Cet essai donne la preuve directe qu'une solution d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique pur, solution parfaitement stable à chaud, dégage de l'acide hypoazotique par l'addition d'acide azotique concentré. Une partie d'acide azotique ajouté disparaît par la réaction. L'appareil à potasse a été rempli de 33,1000 gr. d'une solution d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique, soit 7,6872 gr. SO^5AzH pour 25,4128 gr. H^2SO^4 concentré. Cette solution a été additionnée de 10,0890 gr. d'acide azotique, contenant 97,41 % $HAzO^3$ (= 9,8287 gr.), 1,60 % Az^2O^4 (= 0,1614 gr.), et 0,99 % d'eau. L'acide azotique n'a pas été décoloré, pour ne pas l'affaiblir ; la petite quantité d'eau ne pouvait évidemment avoir aucune influence, vu la grande quantité d'acide sulfurique en présence.

Le courant gazeux a traversé la liqueur à 40°, et l'acide sulfurique (2 tubes à dix boules) a été analysé de temps en temps.

Voici les résultats obtenus :

		Az^2O^4	$HAzO^3$
		grammes	grammes
I	2 heures 1/2	0,3226	2,5561
II	2 » 1/2	0,2213	1,6416
III	2 » 1/2	0,1332	0,9817
IV	5 »	0,2219	1,6753
V	5 »	0,1498	1,2917
VI	5 »	0,0665	0,7319
VII	5 »	0,0153	0,2758
VIII	3 »	traces	traces
	25 heures 1/2	1,1306 gr.	9,1491

La somme Az^2O^4 et $HAzO^3$ = 10,2797 gr. concorde assez bien avec la perte de poids réelle éprouvée par le récipient, soit 10,3805 gr. En déduisant de 1,1304 gr. Az^2O^4, 0,1414 gr. qui ont été introduits avec l'acide azotique, on trouve 0,9692 gr. Az^2O^4 qui doivent provenir de l'acide nitrosyle-sulfurique. L'analyse du résidu montre que tel est effectivement le cas, la différence ayant été de 0,9710 gr. Az^2O^4.

Enfin, la différence entre l'acide azotique ajouté au mélange, 9,8287 gr. et l'acide azotique recueilli 9,1491 gr. prouve que 0,6796 gr. $HAzO^3$ ont été perdus. Mais si l'on calcule la quantité d'acide azotique qui a pris part à la réaction, pour former les 0,9692 gr. Az^2O^4 dégagés, on trouve 0,6638 gr., chiffre qui se rapproche bien près de la perte de 0,6786 gr. mentionnée ci-dessus.

Mais cette action de l'acide nitrique sur l'acide nitrosyle-sulfurique, en solution dans l'acide sulfurique concentré, prouve directement que, dans les mélanges de peroxyde d'azote et d'acide sulfurique concentré, il doit y avoir un état d'équilibre entre deux réactions contraires.

Action de l'acide sulfurique d. 1,710 (60° Bé) *sur l'acide hypoazotique.*

L'action de l'acide sulfurique d. 1,710 sur l'acide hypoazotique est, en fin de compte, analogue à celle de l'acide sulfurique concentré (d. 1,84). Mais, en même temps, on constate des différences assez grandes, dues à l'affinité moindre de l'acide à 60° pour l'acide hypoazotique. Dans les mélanges d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique à 60°, il y a également équilibre entre les deux réactions contraires.

$$H^2SO^4 + Az^2O^4 \rightleftarrows SO^5AzH + HAzO^3$$

Mais ici, l'importance de la réaction de droite à gauche est beaucoup plus grande que dans le cas d'acide sulfurique concentré.

Comme le montrent les essais, nous tenons suffisamment compte de l'action exercée par l'eau contenue dans l'acide sulfurique à 60°, en admettant qu'elle diminue seulement l'affinité de l'acide sulfurique pour l'acide hypoazotique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide hypoazotique à l'acide sulfurique à 60°, les mêmes phénomènes ont lieu qu'avec l'acide concentré. Les premières gouttes d'acide hypoazotique sont complètement absorbées, mais la coloration jaunâtre se manifeste plus tôt. Une solution renfermant 20 % d'acide hypoazotique, presqu'incolore dans le cas d'acide sulfurique concentré, est ici assez fortement jaune, de même que l'atmosphère qui la surmonte. L'intensité de la teinte augmente rapidement, à mesure que l'on ajoute de nouvelles quantités d'acide hypoazotique, jusqu'à ce qu'il arrive un moment, ici aussi, où l'acide hypoazotique ne forme plus avec l'acide sulfurique un mélange homogène. Ce point est atteint quand

on ajoute, à 1 gramme d'acide sulfurique à 60°, 0,5601 gr. d'acide hypoazotique, beaucoup plus tôt donc qu'avec l'acide sulfurique concentré (1 gr. H^2SO^4 —> 0,98 gr. Az^2O^4). Ici encore, cette liqueur constitue une solution sursaturée d'acide nitrosyle-sulfurique, et, par le repos, il y a formation d'un ou de deux gros cristaux. Il n'est donc pas exact qu'il n'y a pas formation d'acide nitrosyle-sulfurique, en mélangeant de l'acide hypoazotique et de l'acide sulfurique à 60°.

L'addition d'acide hypoazotique à l'acide sulfurique à 60° détermine un déplacement d'équilibre en faveur de l'acide azotique, non seulement parce que le mélange devient de plus en plus riche en acide azotique et de plus en plus pauvre en acide sulfurique, mais encore parce que l'acide sulfurique devient de plus en plus dilué, attendu que la proportion d'eau ne change pas.

L'action de la chaleur sur un mélange saturé est analogue à celle décrite à propos de l'acide concentré : à 30°, il y a dégagement gazeux, qui cesse bientôt ; l'acide hypoazotique s'échappe, d'abord lentement, puis plus rapidement : le phénomène dure, à 40°, très longtemps, et le résidu n'est jamais exempt d'acide nitrosyle-sulfurique.

1. *Essai.* — Un mélange d'acide sulfurique à 60° et de 21, 93 °/₀ Az^2O^4 est soumis, à 25°, à l'action d'un courant réglé d'acide carbonique. L'acide sulfurique est analysé de temps en temps. Le poids du mélange introduit dans l'appareil à potasse est de 39,9933 gr. soit 7,1945 gr. Az^2O^4 et 32,7988 gr. H^2SO^4 à 60°. Le tableau suivant indique les quantités Az^2O^4 et $HAzO^3$ entraînées dans un temps donné

	Az^2O^4	$HAzO^3$
	grammes	grammes
I en 2 heures	1,8602	0,2443
II » 2 »	1,0424	0,2187
III » 2 »	0,5594	0,1188
IV » 2 »	0,4542	0,1517
V » 2 »	0,4054	0,1695
VI » 4 »	0,4323	0,1185
VII » 4 »	0,2803	0,1339
VIII » 4 »	0,1622	0,0746
IX » 4 »	0,1147	0,0696
X » 4 »	0,0588	0,0209
XI » 4 »	0,0437	0,0089
XII » 4 »	traces	traces
38 heures	5,4136 gr.	1,3294 gr.

La somme du peroxyde d'azote et de l'acide azotique entraînés, soit 6,7430 gr., concorde assez bien avec la perte de poids éprouvée par l'appareil à potasse, c'est-à-dire 6,6603 gr. La liqueur résiduelle pesant 33,3330 gr. était une solution d'acide nitrosyle-sulfurique pur dans l'acide sulfurique ; elle contenait 2,5196 gr. SO^5AzH correspondant à 1,8253 Az^2O^4. La différence entre la quantité ajoutée, 7,1945 gr. Az^2O^4, et le résidu de 1,8253 gr. est de 5,3692 gr. au lieu de 5,4136 gr recueillis. La quantité d'acide azotique correspondant à 2,5196 gr. SO^5AzH est représentée par 1,3294 gr. Chacun de ces faits montre pleinement que le calcul repose sur une base juste.

2. *Essai.* — L'appareil à potasse est rempli d'un mélange plus pauvre en Az^2O^4. On en a pris 31,6934 gr. contenant 28,7700 gr. H^2SO^4 à 60° et 2,9234 gr. Az^2O^4, soit 10,16 °/₀ Az^2O^4. Ici aussi, l'expérience a été interrompue de temps en temps, mais l'acide azotique n'a été dosé qu'au commencement et à la fin. Voici les chiffres obtenus.

	Az^2O^4	$HAzO^3$
	grammes	grammes
I en 1 heure	0,4264	0,1104
II » 1 »	0,3100	0,0847
III » 1 »	0,2194	n'a pas été déterminé
IV » 2 heures	0,9452	»
V » 2 »	0,2344	»
VI » 2 »	0,1397	»
VII » 4 »	0,1851	0,0360
VIII » 4 »	0,0977	0,0310
IX » 4 »	0,0461	0,0190
21 heures.	2,0040	—

La perte de poids éprouvée par l'appareil à potasse a été de 2,5565 gr. et dès lors la quantité d'acide azotique entraîné est représentée par 2,5565 — 2,0040 = 0,5525 gr Le résidu contenait 1,1145 gr. SO^5AzH (correspondant à 0,8074 gr. Az^2O^4) correspondant à 0,5804 gr. $HAzO^3$, et des traces — 0,0139 gr. — d'acide azotique libre.

La différence 0,5804 — 0,0139 représente 0,5665 gr. $HAzO^3$, au lieu de la quantité calculée 0,5525 gr. Ces deux essais permettent de tirer les conclusions suivantes.

1. — Un mélange de peroxyde d'azote et d'acide sulfurique à 60° émet, à chaud, exclusivement des vapeurs de peroxyde d'azote et d'acide azotique. Il n'est donc pas possible de conclure de l'instabilité de ces mélanges à l'instabilité de l'acide nitrosyle-sulfurique, comme tel, dans l'acide sulfurique à 60°.

Ce fait ressort clairement en comparant la manière dont se comportent les mélanges de Az^2O^4 et de H^2SO^4 à 60° avec celle des solutions saturées de SO^5AzH dans H^2SO^4 à 60°. On doit admettre, par conséquent, la présence d'acide hypoazotique libre, même dans les mélanges additionnés d'une faible quantité d'acide hypoazotique.

2. — L'hypothèse d'une certaine limite de saturation pour l'acide hypoazotique n'est pas admissible. Et, effectivement, comme les deux solutions examinées étaient colorées, la limite de saturation serait dépassée ; en chauffant, l'acide hypoazotique serait mis en liberté, et le point final devrait être le même dans les deux cas. Mais l'analyse prouve que le résidu renferme, dans le premier cas, 2,5196 gr. d'acide nitrosyle-sulfurique dans 33,3330 gr. de mélange, et, dans le second cas, seulement 1,1145 gr. SO^5AzH dans une quantité presque identique, soit 29,1349 gr. de mélange. L'acide hypoazotique doit donc toujours se scinder en deux parties : l'une est combinée à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique, l'autre reste libre.

3. — Ce dernier phénomène est dû à la formation d'acide azotique.

4. — La stabilité moindre des mélanges d'acide hyponitrique et d'acide sulfurique à 60° est due à deux causes : *a*) la faible affinité de l'acide sulfurique à 60° pour l'acide hypoazotique ; *b*) la faible volabilité de l'acide azotique.

5. — En chauffant en vase ouvert ou bien dans un courant de gaz, on n'est jamais parvenu à obtenir un résidu exempt d'acide nitrosyle-sulfurique. Certes, les essais décrits ne suffisent pas pour prouver l'impossibilité d'entraîner tout l'acide hypoazotique ajouté, attendu que le chauffage peut être fait de différentes manières. Il s'ensuit que l'on devrait chauffer de telle sorte que l'acide azotique ne puisse être entraîné en même temps que l'acide hypoazotique : dans ces conditions, l'équilibre étant sans cesse dérangé, le phénomène ne prendra fin que lorsque tout l'acide azotique sera épuisé par la réaction, lorsque, en d'autres termes, tout l'acide nitrosyle-sulfurique aura disparu du mélange. Mais cette condition n'est guère réalisable, au point de vue pratique, et nécessiterait trop de temps.

Action de l'acide sulfurique d. 1,650 sur l'acide hypoazotique.

L'affinité de l'acide sulfurique d. 1,650 pour l'acide hypoazotique est assez faible déjà, et l'action inverse occupe le premier plan, c'est-à-dire l'action de l'acide azotique sur l'acide nitrosyle-sulfurique.

Mais ici il est plus difficile de prouver directement que tel est réellement le cas. Il est évident que l'acide azotique exerce une action distincte sur l'acide nitrosyle-sulfurique en solution dans l'acide sulfurique d. 1,65 ; on peut également démontrer que la chaleur a pour effet de dégager presque exclusivement de l'acide hypoazotique, mais il n'est pas aisé d'apporter la preuve de la formation même d'acide nitrosyle-sulfurique

La solution saturée d'acide hypoazotique ne constitue pas une solution sursaturée d'acide nitrosyle-sulfurique, et il n'y a pas formation d'un dépôt cristallin. En outre, vu la faible volatilité de l'acide azotique, en présence d'acide sulfurique d. 1,65, le résidu renferme, même après un chauffage prolongé, quantités presque équivalentes d'acide nitrosyle-sulfurique et d'acide azotique, mais il n'est pas possible de différencier, au point de vue analytique, une solution de quantités équivalentes de $HAzO^3$ et de SO^5AzH d'une solution de Az^2O^4.

Les essais faits montrent qu'il est tout à fait improbable que l'acide hypoazotique ne se combine pas du tout.

Ainsi, l'appareil à potasse a été rempli de 35,0970 gr. d'un mélange d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique d. 1,65, soit 5,7782 gr. Az^2O^4.

L'addition des premières gouttes d'acide hypoazotique provoque une coloration jaune. Le mélange a été soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique sec, à 16° C. L'acide sulfurique a été analysé de temps en temps, et le permanganate a été exprimé en Az^2O^4.

En comparant le dosage titrimétrique et le dosage nitrométrique, il faut admettre que des traces d'acide azotique ont été entraînées.

La différence entre le nombre de centimètres cubes AzO calculés (à l'aide de $KMnO^4$) et le nombre réellement obtenu était généralement de 4 centimètres cubes environ, et comme les erreurs d'analyse se multiplient ainsi un grand nombre de fois, le dosage de l'acide azotique ne peut être considéré comme exact.

Ont été entraînés :

I	en 1 heure	1,2091 gr.	Az^2O^4
II	» 1 »	0,0897 »	»
III	» 1 »	0,4363 »	»
IV	» 1 » 1/2	0,5222 »	»
V	» 1 » 1/2	0,4468 »	»
VI	» 1 » 1/2	0,3488 »	»
VII	» 2 » 1/2	0,3628 »	»
VIII	» 2 » 1/2	0,2560 »	»
IX	» 2 » 1/2	0,2126 »	»
X	» 2 » 1/2	0,1527 »	»
XI	» 4 »	0,1835 »	»
XII	» 4 »	0,1299 »	»
	24 heures 1/2	5,0004 gr.	Az^2O^4

L'expérience a été alors interrompue. La perte de poids éprouvée par l'appareil à potasse était de 5,1986 gr. La différence 5,1986 — 5,0004 = 0,1982 gr. est considérée comme $HAzO^3$ mis en liberté. Le

résidu contenait 0,9808 gr. SO^5AzH et 0,3802 gr. $HAzO^3$, au lieu de 0,4865 gr. qui devraient correspondre à 0,9808 gr. SO^5AzH.

La différence 0,4865 — 0,3802 représente 0,1063 gr. au lieu de 0,1982 gr. trouvés par une autre voie.

On ne peut pas constater avec certitude le dégagement d'acide azoteux ; d'ailleurs, on peut déduire de nos propositions que l'acide azoteux ne peut s'échapper.

La réaction (1) $SO^5AzH + HAzO^3 = H^2SO^4 + Az^2O^4$ donne nécessairement lieu à la réaction (3) $HAzO^2 + HAzO^3 = H^2O + Az^2O^4$.

Lorsque, dans la réaction $SO^5AzH + H^2O = H^2SO^4 + HAzO^2$, (2) se manifeste, même d'une manière accessoire, elle est immédiatement complétée par la réaction (3). Or, les réactions (2) et (3), ayant lieu successivement, ont la même valeur que la réaction (1), l'eau étant régénérée.

Lorsque l'on continue à faire agir l'acide carbonique sur une partie du résidu, on constate encore un dégagement de peroxyde d'azote, mais très lent.

Les difficultés que l'on constate ici sont plus nombreuses encore, quand on part d'acides sulfuriques plus étendus.

Sur les mélanges d'acide hypoazotique, d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique concentré.

Suivant les quantités relatives d'acide azotique et d'acide sulfurique, une portion plus ou moins forte d'acide hypoazotique ajouté se combine à l'état d'acide nitrosyle-sulfurique. Il ne sera question ici que de quelques essais qui confirment la première proposition relative à l'état d'équilibre des mélanges d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique ; ils prouvent, en outre, que la majeure partie d'acide hypoazotique se trouve à l'état de combinaison, lorsque l'acide sulfurique et l'acide azotique se trouvent dans le rapport de 1 : 1, ou même de 2 : 1.

A. — Essais avec des mélanges d'acide sulfurique d. 1,84 et d'acide azotique d. 1,52 dans le rapport (en poids) de 1 : 1. — L'acide azotique fumant, et coloré en jaune par l'acide hypoazotique qu'il renferme, se décolore peu à peu, par l'addition d'acide sulfurique concentré. Le mélange devient également presque incolore lorsque l'acide azotique employé renferme seulement 2 à 3 % Az^2O^4 et que l'on ajoute une partie (en poids) d'acide sulfurique pour 1 partie (en poids) d'acide azotique. C'est un indice que l'acide hypoazotique se trouve presque entièrement à l'état de combinaison chimique. Lorsque le mélange incolore est additionné de quantités plus ou moins fortes d'acide hypoazotique, il se colore de nouveau en jaune-rouge.

Action de la chaleur sur un mélange $H^2SO^4 : HAzO^3 = 1 : 1$. — 100 centimètres cubes de ce mélange contenaient 1,3850 gr. Az^2O^4, correspondant à 301,10 cc, de caméléon déci-normal.

a) 100 centimètres cubes de mélange ont été chauffés, en vase ouvert, pendant une heure à 40°. Le résidu de 91,20 cc. a été complété à 100 centimètres cubes, à l'aide d'acide sulfurique concentré. Caméléon employé : 283,18 cc. soit une perte de 17,92 $KMnO^4$ $^1/_{10}$N. Par conséquent, 5,95 % d'acide hypoazotique se sont échappés. Dans les mêmes conditions, l'acide azotique fumant, se décolore entièrement et n'agit plus sur le permanganate.

b) 100 centimètres cubes sont chauffés, pendant une heure, à 85-90°. A 60° environ, le mélange acquiert une coloration jaune manifeste.

Le résidu = 58,10 cc. avait consommé 104,91 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N ; perte = 196,19 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N : 65,14 % d'acide hypoazotique ont été mis en liberté.

c) 50 centimètres cubes ont été chauffés, dans un petit ballon à col long et étroit, à 90°, pendant une heure. Le résidu = 46,80 cc. exige 125,78 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N. La perte est de 24,77 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N, sur 16,45 % d'acide hypoazotique.

d) 50 centimètres cubes sont chauffés, dans les mêmes conditions, à 90°, et soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique sec.

Résidu = 29,0 cc. nécessitant 41,55 cc. $KMnO^4$. D'où perte de 109,00 cc. $KMnO^4$, ce qui représente 72,40 % d'acide hypoazotique.

e) 60 centimètres cubes d'un autre mélange, correspondant à 181,74 cc. de $KMnO^4$ $^1/_{10}$N, sont versés dans un tube à dix boules et soumis, pendant trois heures, à 40°, à l'action d'un courant d'acide carbonique sec. Les gaz nitreux entraînés sont absorbés dans un tube à dix boules rempli d'acide sulfurique concentré. Cet acide avait consommé 15,90 cc. $KMnO^4$, la perte est donc de 8,75 % Az^2O^4. Dans les mêmes conditions, l'acide azotique fumant avait éprouvé une perte de 67,01 % Az^2O^4.

Ces essais permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. — Comme la chaleur — 40° pendant une heure — n'avait entraîné que 5,95 % d'acide hypoazotique, le mélange ne renfermait que des traces de Az^2O^4.

2. — En poussant la température plus loin — 90° — la mise en liberté d'acide hypoazotique devient plus intense, non seulement parce que la volatilité de cet acide augmente, mais aussi parce que l'action de l'acide azotique sur l'acide nitrosyle-sulfurique croît avec la température.

Action de la chaleur sur un mélange $H^2SO^4 : HAzO^3 = 2 : 1$. — 50 centimètres cubes de ce mélange consomment 120,92 cc. de caméléon déci-normal, correspondant à 0,5562 gr. d'acide hypoazotique. La solution est tout à fait incolore.

a) 45 centimètres cubes, correspondant à 108,83 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N, sont chauffés, en vase ouvert, à 40°, pendant une heure. Le résidu = 39,3 cc. nécessite 107,12 cc. $KMnO^4$. Perte : 1,71 cc. $KMnO^4$, c'est-à-dire 1,57 % Az^2O^4.

b) 45 centimètres cubes, une demi-heure, 70°. Résidu de 35 centimètres cubes = 84,53 cc. $KMnO^4$. Perte : 24,30 cc. $KMnO^4$ = 22,33 % Az^2O^4.

c) 50 centimètres cubes, une demi-heure, 90-100°. Résidu de 36,2 cc. = 73,73 cc. $KMnO^4$. Perte : 47,19 cc. $KMnO^4$ = 39,03 % Az^2O^4.

d) 60 centimètres cubes, correspondant à 128,60 cc. $KMnO^4$ $^1/_{10}$N, sont soumis, à 40°, pendant trois

heures, à l'action d'un courant d'acide carbonique sec. L'acide sulfurique avait consommé 6,90 cc. $KMnO^4$, d'où perte de 5,39 % Az^2O^4.

Ces essais permettent de tirer les mêmes conclusions que les essais faits avec le mélange à parties égales, si ce n'est qu'ici la quantité d'acide hypoazotique mis en liberté est beaucoup plus faible encore.

Action de l'acide azotique sur l'acide nitrosyle sulfurique.

Le phénomène qui se manifeste en dissolvant l'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide sulfurique concentré est exactement le contraire de ce qui se passe, lorsque l'acide sulfurique concentré est additionné d'acide hypoazotique. Une légère décomposition se produit, mais elle cesse bientôt, à cause de l'action contraire de l'acide sulfurique formé. La décomposition de l'acide nitrosyle-sulfurique par l'acide azotique est bien faible, conformément à la proposition que l'affinité de l'acide sulfurique concentré pour l'acide hypoazotique l'emporte sur l'action oxydante de l'acide azotique sur l'acide nitrosyle-sulfurique. En dissolvant de petites quantités d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide azotique incolore d. 1,50, ce dernier se colore légèrement ; à mesure que la quantité d'acide nitrosyle-sulfurique croît, la solution, de même que l'atmosphère, devient d'un jaune-rouge intense.

L'acide azotique un peu moins concentré, tel l'acide d. 1,45, exerce une action plus forte sur l'acide nitrosyle-sulfurique ; la coloration est beaucoup plus intense. Ce phénomène paraît s'expliquer de la manière suivante : l'action de l'acide azotique sur l'acide nitrosyle-sulfurique est essentiellement une action oxydante de l'acide azotique sur l'acide azoteux contenu dans l'acide nitrosyle-sulfurique, et cette action est retardée par la formation d'acide sulfurique libre. L'oxydation de l'acide azoteux à l'état d'anhydride hypoazotique est d'autant plus profonde que la masse d'acide sulfurique est moins considérable. Si celle-ci venait à tomber à zéro, l'oxydation à l'état de Az^2O^4 serait complète. Ces considérations ont comme conséquence nécessaire la réaction (1) $HAzO^2 + HAzO^3 = Az^2O^4 + H^2O$, réaction depuis longtemps pressentie, mais non encore démontrée. Certes, il ne faut pas oublier que cette réaction peut également avoir lieu en sens inverse, et la réaction inverse $Az^2O^4 + H^2O = HAzO^2 + HAzO^3$ est connue depuis longtemps.

Les deux réactions *a*)
$$\underset{O-AzO^2}{\overset{AzO}{\diagdown}} + \underset{SO^3H}{\overset{OH}{/}} = \underset{SO^3H}{\overset{AzO.O}{/}} + \underset{O-AzO^2}{\overset{H}{\diagdown}}$$

et *b*)
$$\underset{O-AzO^2}{\overset{AzO}{\diagdown}} + \underset{H}{\overset{OH}{/}} = \underset{H}{\overset{AzO.O}{|}} + \underset{O-AzO^2}{\overset{H}{\diagdown}}$$

sont tout à fait analogues.

En faisant agir l'acide azotique d. 1,45 sur l'acide nitrosyle-sulfurique, l'eau et l'acide azotique seuls prennent part à la réaction. L'acide azoteux qui se forme par l'action de l'eau est immédiatement oxydé à l'état de Az^2O^4, en même temps que l'eau est régénérée.

Lorsqu'on a recours à des acides plus étendus encore, la coloration bleue de l'acide azoteux s'ajoutant à la coloration jaune, la solution acquiert une coloration vert-jaunâtre. Dans le cas d'acide azotique d. 1,30 environ, l'acide nitrosyle-sulfurique se dissout, avec dégagement gazeux, et la solution est d'un bleu-vert.

L'essai suivant présente de l'intérêt. Si on ajoute à la solution vert-jaunâtre d'acide nitrosyle-sulfurique dans l'acide azotique d. 1,4 de l'acide sulfurique concentré, la teinte verte disparaît et la solution est d'un jaune-rouge intense. En continuant l'addition d'acide sulfurique, cette coloration disparaît peu à peu.

Voici comment on peut expliquer ce phénomène : les premières portions d'acide sulfurique ajouté se combinent à l'eau de l'acide azotique ; l'action de l'eau disparaît, et la teinte jaune franche de l'acide hypoazotique se manifeste. L'addition ultérieure d'acide sulfurique détermine la transformation de l'acide hypoazotique en acide nitrosyle-sulfurique.

Ces phénomènes permettent d'expliquer un certain nombre de faits bien connus :

a) L'acide azotique fumant ne renferme que du peroxyde d'azote ;

b) L'observation de Lunge que l'acide azotique concentré dégage, en présence d'acide arsénieux, du peroxyde d'azote exclusivement, tandis qu'avec les acides dilués il se forme de l'anhydride azoteux, peut être très bien expliquée par l'oxydation de l'acide azoteux, formé en premier lieu par l'acide azotique concentré ;

c) L'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique concentré se fait en deux phases :

(1) $$SO^2 + 2HAzO^3 = H^2SO^4 + Az^2O^4$$

(2) $$H^2SO^4 + Az^2O^4 = SO^2\begin{cases}OH\\ OAzO\end{cases} + HAzO^3$$

Au début, c'est la première réaction qui l'emporte et la liqueur se colore fortement en jaune-rouge, par suite de la formation d'acide hypoazotique. Mais à mesure que la réaction continue, la liqueur devient de plus en plus riche en acide sulfurique et de plus en plus pauvre en acide azotique : la deuxième réaction entre de plus en plus activement en jeu. Les deux réactions réunies montrent que l'on peut préparer de l'acide nitrosyle-sulfurique, en faisant passer de l'acide sulfureux dans l'acide azotique, et qu'il y a formation d'acide hypoazotique, comme l'a observé Péligot.

Production du sel ammoniac cristallisé en relation directe avec le procédé de la soude à l'ammoniaque.

Par **M. le D[r] Max Adler**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p 201 et 226).

De nombreuses tentatives ont été faites, dans ces dernières années, en vue d'utiliser avantageusement le chlore des lessives résiduaires de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. C'est surtout la méthode Péchiney, en relation directe avec le procédé Weldon, qui a attiré l'attention de l'industrie des alcalis, mais l'espoir que cette méthode a fait naître a été promptement déçu, et elle n'a, à l'heure actuelle, qu'un intérêt rétrospectif. Le procédé de fabrication du chlore à l'aide de sel ordinaire, par voie électrolytique, est très perfectionné déjà, et il est permis d'admettre que le procédé basé sur la décomposition du chlorure calcique n'a aucun avenir. Mais, au contraire, il peut être utile, dans certains cas, de décomposer le chlorure calcique des lessives dernières de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, à l'aide de carbonate ammonique : il y aura formation de sel ammoniac cristallisé, à côté du carbonate calcique précipité.

Avant de donner la description détaillée de ce procédé, il ne sera pas déplacé de dire quelques mots sur les deux lessives qui en constituent le point de départ.

Après élimination de l'ammoniaque, le jus épuisé de la colonne distillatoire, renferme, à côté d'oxyde et de carbonate calcique, du chlorure calcique et du chlorure sodique non décomposé. La lessive qui sort, avec une certaine pression, de la partie inférieure de la colonne est dirigée dans un réservoir plus haut que large, de forme carrée ou cylindrique. Ici, la chaux et le carbonate calcique suspendus se déposent, et le liquide surnageant, parfaitement clair et tenant en solution de l'hydrate et du chlorure calcique, de même que du chlorure sodique, est introduit, à l'aide d'un siphon, dans un récipient disposé plus bas. Ce liquide est alors soumis à l'action de l'acide carbonique, opération qui a pour but de transformer la chaux dissoute en carbonate calcique insoluble. Lorsque cette transformation est complète. — il faut éviter de sursaturer le liquide de peur de former du bicarbonate calcique — on est en présence d'une liqueur parfaitement neutre, tenant en dissolution du chlorure calcique et du chlorure sodique, et renfermant du carbonate calcique suspendu. Ce dernier est aisément éliminé, par filtration, tandis que le filtrat clair est concentré jusqu'à ce qu'il marque 20° Bé tout au plus ([1]), afin d'empêcher la précipitation d'une partie de chlorure sodique, ce qui pourrait déterminer de graves inconvénients. Dans un second appareil, le liquide, déjà un peu concentré, est concentré plus à fond, en même temps qu'on récupère le sel.

Quand le liquide marque environ 32° Bé, on peut considérer que la plus grande partie du sel a été éliminée, et, à partir de ce moment, l'évaporation se fait rapidement. Il faut pousser alors la concentration assez loin pour isoler, autant que possible, tout le sel, mais il faut veiller à ce que le liquide ne dépose pas, en se refroidissant, du chlorure calcique cristallisé. C'est ainsi qu'on arrête l'évaporation lorsque le liquide marque 40°, en hiver, et 44°, en été. De cette manière, 1 litre de ce liquide concentré renferme, en moyenne 650 grammes de chlorure calcique ; et la teneur en chlorure sodique atteint 3 $^0/_0$ tout au plus. Avant de le laisser couler dans le bassin collecteur, on abandonne le liquide, au repos, pendant quelques temps, dans l'appareil concentrateur même, ce qui détermine le dépôt de particules de chlorure sodique tenues encore en suspension.

La deuxième liqueur, nécessaire à la décomposition du chlorure calcique, est constituée par la solution renfermant le carbonate ammonique. Cette solution provient des appareils dans lesquels le bicarbonate sodique, débarassé, par lavage, de la plus grande partie de l'ammoniaque, est soumis à la torréfaction. Lors de la transformation du bicarbonate en monocarbonate, une molécule d'oxyde de carbone est mise en liberté, sous l'action de la haute température, le mélange gazeux est réuni dans un appareil principal, d'où il est dirigé, en vue d'une condensation ultérieure, dans un système réfrigérant approprié, et souvent fort compliqué. Le produit condensé a une concentration qui varie d'un cas à un autre et qui dépend essentiellement de la réfrigération. La plus basse teneur en ammoniaque totale qui ait jamais été constatée a été de 20 grammes par litre. D'une manière générale, et tout particulièrement au point de vue de la production de sel ammoniac cristallisé, il convient de procéder de manière à avoir le plus haut degré de concentration possible. Au point de vue de la constitution chimique, ce produit condensé renferme toute une série de sels ammoniacaux les plus divers, de même que des amides de l'acide carbonique, et quelquefois aussi une certaine quantité d'ammoniaque libre. Parmi les amides, il faut mentionner, en premier lieu, le carbonate ammonique $CO(AzH^2).OH,AzH^3$ qui se dissocie, à 60° déjà, en ammoniaque libre et en anhydride carbonique.

La liqueur ammoniacale est conservée, de même que la solution de chlorure calcique, dans une série de récipients collecteurs clos.

Comme il n'est pas possible de maintenir toujours les mêmes conditions de fabrication, les liqueurs ammoniacales des différents récipients n'auront pas la même force, et il est nécessaire de déterminer exactement la teneur en ammoniaque totale dans un bon échantillon, prélevé à chacun des bassins collecteurs, de manière à éviter les pertes en ammoniaque. Car la réaction entre le chlorure calcique et le carbonate ammonique est tout à fait quantitative et se produit d'après l'équation bien connue :

$$CaCl^2 + (AzH^4)^2CO^3 = 2\ AzH^4Cl + CaCO^3$$

Pour obtenir de bons résultats, il convient d'employer des quantités convenables de liqueur ammoniacale et de solution de chlorure calcique. Cette dernière doit avoir une concentration de 10° à 20° Bé

(1) A chaud.

(à froid), et, pour opérer d'une manière tout à fait certaine, on veillera à ce qu'il y ait un léger excès de chlorure calcique, excès qui pourtant ne doit pas dépasser 3 à 5 %. Ce n'est que dans quelques cas particuliers, dont il sera porté plus loin, qu'un excès plus fort est désirable.

Il est très avantageux de donner au récipient, dans lequel doit avoir lieu la précipitation, une forme cylindrique, plus large que haute. Cet appareil pourra être hermétiquement fermé, il sera pourvu à l'intérieur, d'un appareil agitateur à action intense, se terminera en pointe plus ou moins conique et sera muni d'un robinet de vidange à sa partie la plus basse. Cette disposition permet d'obtenir, après l'opération, l'élimination complète et commode du carbonate calcique. Car il s'agit de séparer ce dernier très rapidement d'avec la solution de sel ammoniac, parce que l'aragonite rhombique à une forte tendance à passer à l'état de calcite rhomboédrique Pour la même raison, il faut avoir soin d'opérer le plus rapidement possible, et on ne prendra, pour chaque opération, que des volumes de liquides relativement faibles, d'autant plus qu'il faut consacrer un temps assez long pour réaliser un mélange bien intime. On peut admettre que la décomposition est terminée et que le rapport entre les volumes de liquides a été bien exactement calculé, lorsqu'une petite quantité de liquide filtré ne précipite plus par le chlorure calcique.

Il arrive souvent que la liqueur ammoniacale renferme, outre les carbonates, une certaine quantité d'ammoniaque libre, qui, évidemment, échappe à l'action du chlorure calcique. Comme cette ammoniaque ne peut point être transformée en carbonate, soit avant, soit après l'introduction de l'acide carbonique, et comme la calcite rhomboédrique se trouve dans une atmosphère d'anhydride carbonique à l'état d'équilibre instable, il ne reste qu'à tranformer directement l'ammoniaque en chlorure, à l'aide d'une quantité exactement calculée d'acide chlorhydrique, après élimination de la chaux.

La séparation du carbonate calcique d'avec la solution de sel ammoniac est affectuée à l'aide d'un filtre-passe, dont les deux plaques extrêmes seulement sont en fer, les autres étant faites en bois, de peur que le fer, attaqué par le sel ammoniac, ne communique à la chaux une teinte brune. Les gâteaux sont bien lavés, d'abord avec les eaux de lavage provenant d'une opération précédente, et ensuite à l'eau pure, et quittent le filtre-presse avec une teneur en eau de 50 % environ. Ils sont alors soumis à la dessiccation que l'on peut opérer de différentes manières.

La plus grande difficulté de tout le procédé réside dans la concentration des liquides ammoniacaux filtrés, parce que cette opération peut entraîner, dans certains cas, une perte d'ammoniaque assez sensible. On sait que le sel ammoniac se dissocie, à une certaine température, en ammoniaque et en acide chlorhydrique, mais ce facteur n'entre pour ainsi dire pas en ligne de compte. Mais il en est tout autrement lorsque l'on ne neutralise pas complètement la liqueur, et surtout lorsqu'on ne transforme pas, par un moyen quelconque, en chlorure, l'ammoniaque libre qui pouvait se trouver dans le liquide premier : alors les pertes sont assez notables. Une autre difficulté est due à la construction des appareils concentrateurs. Vu la mise en liberté des vapeurs d'acide chlorhydrique, on ne peut se servir de récipients en fer, car les moindres traces de fer sont absorbées par le sel ammoniac et lui communiquent une mauvaise teinte. On obtient un produit bien blanc, tout à fait exémpt de fer, en concentrant la solution de sel ammoniac dans des récipients recouverts de feuilles de plomb. Les inconvénients, dans ce cas, sont tout à fait négligeables, et le sel ammoniac produit, tout en renfermant des traces de plomb, est de qualité acceptable pour les besoins industriels. Les appareils concentrateurs sont chauffés à la vapeur amenée par des serpentins en plomb, et aussitôt que la surface du liquide se recouvre d'une pellicule saline, le récipient étant bien rempli, on en laisse couler le contenu dans les bacs à cristallisation.

Si l'on pousse la concentration plus loin, le sel ammoniac se sépare, pendant la vidange de l'appareil concentrateur, en quantité tellement forte qu'il bouche continuellement le robinet de vidange, ce qui est à éviter.

Les bacs à cristallisation sont de simples récipients en fer ou en bois recouverts de plomb à l'intérieur, et il est indifférent qu'il soient plats ou profonds. On les dispose dans un endrois frais, de manière que la solution de sel ammoniac puisse y séjourner un temps suffisamment long avant d'atteindre la température ambiante. La cristallisation est alors terminée, on sépare les cristaux d'avec les eaux-mères qui sont soumises à une concentration plus profonde, quand elles ne sont pas encore trop riches en chlorure calcique ; dans le cas contraire, elles sont jetées à l'eau. Il ne reste plus qu'à débarasser les cristaux de l'eau qu'ils retiennent mécaniquement et à les déssécher, s'il y a lieu. Les cristaux provenant des eaux-mères renferment tant de chlorure calcique et d'autres impuretés qu'ils doivent subir une recristallisation.

J'ai réussi à produire industriellement des cristaux exceptionnellement beaux et grands en procédant de la manière suivante. Les eaux-mères, épuisées une ou deux fois, assez riches donc en chlorure calcique, sont concentrées jusqu'à formation d'une pellicule saline. On les additionne alors d'un égal volume d'eaux-mères fraîches et on laisse couler immédiatement dans les bacs à cristallisation. Pendant qu'elle coule encore, on ajoute à la liqueur ammoniacale une toute petite quantité de sulfate cuivrique dissous dans l'eau (0,01 gr. par litre suffit déjà), et on abandonne à la cristallisation. Au bout de 24 heures environ, on constate, sur les parois et le fond du récipient, la formation de cristaux octaédriques, très beaux, parfaitement transparents, forts durs. Il semble que la dureté est due au sulfate cuivrique qui joue le rôle d'agent minéralisateur.

Avant de terminer, je ne crois pas inutile de dire un mot au sujet des observations que j'ai faites sur la sublimation du sel ammoniac cristallisé. On sait que les moindres traces de fer communiquent au sel sublimé une teinte variant du jaune au rouge sang.

Mais en mélangeant le sel ammoniac à sublimer avec 20 à 25 % de superphosphate ordinaire, parfaitement desséché, on obtient un produit sublimé tout à fait blanc et présentant la transparence du verre. On arrive également, à ce point de vue, à des résultats très satisfaisants, en ajoutant le super-

phosphate à la solution de sel ammoniac, non encore concentrée : ici aussi les cristaux sont parfaitement blancs. Mais l'élimination des résidus des appareils concentrateurs est assez onéreuse, et il vaut mieux, dès lors, ajouter ce produit au moment de la sublimation.

Sur la fabrication du nitrite de soude

Par **M. A. Darbon.**

(*Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 173).

Les données relatives à la fabrication du nitrite sont très clairsemées dans la littérature chimique, et il ne sera pas inutile de décrire brièvement la production de cette substance, dont l'emploi est actuellement très répandu dans l'industrie des matières colorantes. La matière première de la fabrication en question est constituée par du salpêtre du Chili purifié, et, quoique la présence de chlorure sodique soit nuisible au nitrite, la recristallisation du salpêtre du commerce, en vue de l'élimination du chlorure sodique, n'est point opérée, parce que ce travail entraînerait des dépenses trop fortes.

Le salpêtre est fondu dans de grands appareils en fonte, opération qui entraîne l'évaporation de l'eau hygroscopique et la décomposition d'une partie des iodures et des iodates qui accompagnent le salpêtre. A 310° C. le salpêtre entre en fusion ignée, et, avant d'ajouter le plomb nécessaire à la décomposition, on élève la température à 400-420°C. environ.

Le plomb doit être aussi pur que possible, parce que la présence de petites quantités de métaux étrangers peut provoquer la décrépitation de toute la charge, et c'est l'antimoine qui, à ce point de vue, est surtout à craindre. Ce plomb est coulé en feuilles étroites. Il faut prendre environ 280 parties de plomb pour 100 parties de salpêtre. Aussitôt que le salpêtre fondu a atteint la température voulue, on l'additionne peu à peu de la quantité nécessaire de plomb, en même temps qu'on remue constamment, pour obtenir un mélange bien intime. Il faut soigneusement veiller à ce que la charge ne s'échauffe pas trop fortement, de peur que le récipient ne soit troué ; au besoin, pour éviter cet accident, on ajoutera une certaine quantité de salpêtre froid, ou bien on diminuera le feu, etc. Lorsque tout le plomb a été introduit dans la charge, on continue à remuer, quelque temps encore, et l'on retire la masse fondue, à l'aide de grandes cuillers en fonte. On la coule alors, sous forme de minces filets, dans l'eau froide et on active, en remuant sans cesse, sa dissolution dans ce véhicule. La décomposition du salpêtre par le plomb, à 420-500°C., a pour effet de produire à côté du nitrite, environ 1 $^0/_0$ de soude caustique qui dissout une certaine quantité d'oxyde de plomb formé ; aussi ce dernier doit-il être éliminé. On y parvient généralement, en neutralisant par l'acide nitrique : de cette manière il se reforme du salpêtre, tandis que l'oxyde de plomb est précipité à l'état d'hydroxyde insoluble. Mais on peut aussi employer, pour neutraliser la liqueur, du nitrate de plomb ou de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique convient le mieux, en raison de son bas prix, mais on obtient alors du sulfate de sodium qui se dépose dans les appareils concentrateurs, sous forme de sel anhydre. On a donc en solution dans l'eau : du nitrite, du salpêtre non décomposé, de la soude caustique tenant en dissolution de l'oxyde de plomb, et les impuretés solubles du salpêtre, tel que le chlorure de sodium, etc. Le résidu insoluble est composé d'oxyde de plomb; d'une minime quantité de plomb métallique qui a échappé à l'oxydation et d'une certaine proportion de peroxyde de plomb. La solution, étendue de manière à marquer 6-8°Bé environ, est neutralisée par l'acide nitrique (ou l'acide sulfurique étendu ou encore une solution de nitrate de plomb) : l'oxyde de plomb tenu en solution se précipite, et on continue l'addition d'acide aussi longtemps qu'il se forme encore un précipité.

A ce propos, il y a lieu de relever une erreur qui s'est glissée dans la plupart des traités de chimie. Les auteurs admettent que le nitrite de sodium a une réaction alcaline, mais il n'en est rien. Le nitrite chimiquement pur est absolument neutre.

La liqueur neutralisée, séparée du résidu insoluble par un moyen quelconque, est concentrée dans des bassines en fonte, jusqu'à ce qu'elle marque environ 42-45° Bé, à chaud.

Le résidu insoluble, jeté sur un grand filtre fait en toile grossière (sac) est soumis à un lavage à l'eau chaude, les eaux de lavage étant réunies à la liqueur principale. L'oxyde de plomb résiduaire est susceptible de recevoir certaines applications dont il va être question plus loin. Les liquides concentrés sont réunis dans des cuves en fonte, et abandonnés à la cristallisation ; lorsque les cristaux ainsi obtenus ne sont pas encore purs, ils sont redissous et recristallisés. Les cristaux purs sont centrifugés, lavés, desséchés et emballés.

La dessiccation a lieu dans un séchoir dont la température est portée à 50°C. environ ; l'emballage se fait dans des fûts doublés de papier parchemin.

L'oxyde de plomb résiduaire peut être réduit à l'état métallique, ou bien écoulé comme tel, ou encore être transformé en minium ; il peut être utilisé aussi à la préparation de céruse, de nitrate, d'acétate ou d'autres combinaisons plombiques.

L'analyse du nitrite est ordinairement faite avec une solution titrée de permanganate de potassium. En dissolvant 9,594 grammes de permanganate dans 1 litre d'eau, on obtient une liqueur dont chaque centimètre cube équivaut à 1 centigramme de nitrite de sodium.

L'analyse est exécutée de la manière suivante : on pèse rapidement une certaine quantité de nitrite que l'on dissout, dans un matras d'Erlenmeyer de 150-200 centimètres cubes de capacité, avec 80 centimètres cubes d'eau environ. On additionne cette solution de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 4) et on titre au caméléon. Lorsque la coloration commence à disparaître avec difficulté, on ajoute une nouvelle portion d'acide sulfurique, plus forte que la première fois, attendu qu'il n'y a plus de danger maintenant que l'acide nitreux puisse s'échapper, et on continue l'addition de permanganate, goutte à goutte, jusqu'à ce que la teinte rosée persiste pendant 1/4 d'heure environ.

Afin d'activer la réaction finale, on peut chauffer, vers la fin de l'opération, à 30-40°C. L'analyse de la masse fendue est faite de la même manière, de même que celle de l'oxyde de plomb, pour voir si le lavage a été bien conduit.

Procédé Matthews pour la fabrication de la céruse.

Par **M. J. O. Handy**.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 232).

La fabrication de la céruse est bien ancienne déjà, et l'on pense même qu'elle remonte à trois cents ans avant l'ère chrétienne. Aucune autre matière colorante blanche ne peut avantageusement remplacer la céruse ; l'oxyde de zinc, de même que les composés barytiques ne possèdent nullement son éclatante blancheur et son grand pouvoir couvrant.

Les procédés de fabrication de la céruse actuellement suivis peuvent être classés de la manière suivante :

1° Procédés qui ont pour but la transformation directe de plomb en acétate et carbonate basique, par l'action successive de vapeurs d'acide acétique, d'anhydride carbonique et d'eau. Le procédé hollandais est le type de cette catégorie.

2° Procédés dans lesquels le plomb métallique, ou à l'état d'oxyde, est dissous dans l'acide acétique et précipité ensuite, sous forme de carbonate basique, par un courant d'anhydride carbonique traversant la solution. Le procédé français de Clichy est le type de cette classe. Les procédés Carter et Matthews sont également des procédés par précipitation.

3° Procédés basés sur la décomposition d'un sel de plomb par le courant électrique. Parmi les nombreux procédés électrolytiques, le procédé de Brown est le plus ingénieux.

4° Procédés qui ont pour effet la production d'un composé plombique autre que le carbonate. Les oxychlorures de Patteson et le sulfate de Picher rentrent dans cette catégorie.

La plus grande partie de la céruse fabriquée aux Etats-Unis est encore produite par le procédé hollandais. Le procédé Carter donne une variété de céruse qui est largement employée aux Etats-Unis, mais qui jouit d'une faveur moindre que la céruse hollandaise. Les procédés électrolytiques sont très alléchants au point de vue théorique, mais jusqu'à présent, ils n'ont eu à enregistrer aucun succès commercial. En Angleterre, le procédé Matthews a fait des progrès considérables et il supplante de plus en plus le procédé hollandais, exclusivement suivi jusque dans ses derniers temps.

Procédé Matthews. — Le plomb est oxydé, dans des fours à coupellation, à l'état de litharge. Une quantité déterminée de litharge est introduite, à l'aide d'un appareil approprié, dans un digesteur cylindrique à mouvement rotatoire, où elle arrive en contact avec une solution d'oxyde de plomb dans la glycérine et l'acide acétique. La liqueur obtenue est alors dirigée dans un réservoir d'où une pompe l'envoie dans un filtre-presse qui la déverse dans une série de petites cuves. Elle passe ensuite dans de grands bacs en bois où a lieu la précipitation. La liqueur y est traitée par un courant d'anhydride carbonique pur, ce qui détermine la précipitation de carbonate basique de plomb, à l'état de poudre fine. Lorsque la réaction atteint un certain degré, le courant gazeux est interrompu, la boue est soumise à l'action d'un filtre-presse, qui retient la céruse, et cette dernière subit un lavage. Le liquide filtré retourne dans les digesteurs, pour servir, à peu près indéfiniment à la dissolution de la litharge. De temps en temps, on l'enrichit par des additions nouvelles de glycérine et d'acide acétique. La céruse lavée est enlevée du filtre-presse, et soigneusement desséchée, pendant trois jours, dans une grande étuve en cuivre. Le produit sec est très tendre et bien blanc.

L'installation de Hebburn-on-Tyne, où le procédé Matthews, est suivi, est fort bien comprise, et les résultats que l'on y obtient sont très satisfaisants. Les facteurs qui plaident en faveur du procédé en question sont sa simplicité, son infaillibilité et son bon marché, sans que ces facteurs se manifestent aux dépens de l'excellente qualité de la céruse produite.

L'originalité du procédé Matthews consiste dans l'emploi de 7 à 7 1/2 % de glycérine, que l'on ajoute à la liqueur acétique, destinée à dissoudre la litharge. Elle a pour effet de retarder la précipitation par l'anhydride carbonique et de donner naissance à une céruse bien blanche et de composition constante.

Le tableau suivant met en évidence le prix de revient, en dollars et cents, d'une tonne (2200 livres) de céruse fabriquée d'après le procédé Matthews.

Il est intéressant de noter que le tiers du plomb métallique produit dans les Etats-Unis est utilisé à la fabrication de la céruse ; la valeur de ce produit a été, en 1898, de 8.657.730 dollars, soit 87270 tonnes à 99,20 dollars.

En ce qui concerne les bénéfices réalisés, pour une tonne de céruse, ils sont de 12,30 dollars avec le procédé Matthews à Hebburn, de 19,12 dollars par le procédé hollandais dans les Etats-Unis, et de 24,00 dollars, par le procédé Matthews, près de Pittsburgh, aux Etats-Unis.

Plomb, 0,832 tonne à 55,52 dollars	46,29
Main d'œuvre : 27 ouvriers, y compris le contre-maître	3,49
Frais de bureau, employés, etc	1,45
Fûts, produits accessoires	2,79
Charbon pour les fours à coupellation	0,96
Loyer de 7 acres, à 2546,25 dollars par an	0,98
Charbon pour les étuves	0,47
Charbon pour les chaudières	0,44
Cendres d'os pour coupeller	0,29
1000 gallons d'eau	0,24
Coke pour les générateurs de gaz	0,23
Eclairage au gaz	0,10
Taxes et contributions	0,23
Total	57,66

La céruse Matthews est d'un blanc pur, la céruse hollandaise est d'un blanc-brunâtre. Au microscope, la céruse Matthews forme des plaques ou des flocons plats, opaques, devenant faiblement transparents, à la faveur d'un fort éclairage. Dans les mêmes conditions, la céruse hollandaise constitue un mélange de particules grossières et de particules très fines, toutes transparentes, de même grandeur que les plaques de la céruse Matthews ; quelques unes seulement sont plus épaisses, anguleuses.

L'examen microscopique plaide déjà en faveur du pouvoir couvrant de la céruse Matthews. Un poids donné de flocons minces formera une masse plus épaisse et donnera un enduit plus serré et plus compact qu'un poids égal de grains écrasés, anguleux.

L'ancienne théorie d'après laquelle la céruse puparée par voie humide a un pouvoir couvrant faible, par suite de sa structure cristalline, ne tient plus debout. Le microscope montre, en effet, que la céruse hollandaise, de même que la céruse Matthews, sont cristallines, mais la structure uniforme et floconneuse de cette dernière est beaucoup plus avantageuse.

La céruse Matthews occupe, à l'état sec, un volume de 1,35, tandis que le volume occupé par une quantité égale de céruse hollandaise est de 1,00. Le poids spécifique de celle-ci est de 6,710, tandis que celui de la première est représenté par 6,695, différence tout à fait négligeable, même si l'on admet que le poids spécifique est fonction du pouvoir couvrant. Mais il n'en est rien, et toutes les expériences ont montré que la céruse Matthews possède un pouvoir couvrant bien plus considérable que la céruse hollandaise.

Au point de vue de la composition chimique, les deux variétés de céruse en question sont identiques. Le tableau suivant en rend compte.

	Oxyde de plomb %	Anhydride carbonique %	Eau %
Céruse Matthews la plus basique	86,44	11,08	2,36
» » la moins basique	85,65	12,31	2,03
» » moyenne	86,24	11,53	2,21
Céruse hollandaise la plus basique	86,46	11,25	2,36
» » la moins basique	85,41	13,14	1,45
» » moyenne	86,19	11,82	2,11

La quantité d'acétate de plomb que l'on trouve dans les céruses indique si le lavage, auquel a été soumis le produit, a été plus ou moins bien conduit. Quelques auteurs prétendent aussi que la présence d'acétate est désastreuse, au point de vue de la résistance de la céruse, mais cette opinion ne repose apparemment sur aucune donnée expérimentale.

Les méthodes généralement suivies pour doser l'acétate de plomb dans la céruse donnent des résultats fort peu satisfaisants, et un procédé nouveau a dû être imaginé. Il consiste essentiellement à distiller 5 grammes de céruse avec une solution d'acide phosphorique, et à titrer le distillat avec la soude déci-normale. D'un autre côté, on dose l'acide carbonique et on en tient compte.

Un certain nombre de déterminations d'acide acétique ont été faites, par ce procédé, dans des céruses Matthews et des céruses hollandaises, et les résultats obtenus sont consignés ci-dessous.

Céruse Matthews (moyenne de 5 échantillons).	0,206 % d'acide acétique
Céruse hollandaise (» » 2 »).	0,206 » » »

Il n'est pas probable que ces quantités d'acétate de plomb aient quelque influence défavorable sur la résistance des céruses à l'action des agents atmosphériques.

Pour étudier ce facteur, c'est-à-dire la résistance à l'action de l'air et de la lumière, il a été procédé comme suit. Un très grand nombre de surfaces ont été recouvertes d'une couche de céruse, et il a été fait usage des produits les plus divers. Des essais parallèles ont été faits, en même temps, en étendant la couche de peinture sur des carreaux de fenêtre. De cette manière, il a été possible de suivre les différentes phases de l'expérience, en observant la face non peinte de la vitre.

Chaque peinture a été faite à l'aide d'un mélange composé de :

Céruse	17,6 grammes
Huile de lin brute	2,4 »
Térébenthine	6,0 centimètres cubes

La céruse et l'huile ont été bien intimement mélangées et diluées ensuite avec la térébenthine. Le mélange obtenu a été immédiatement coulé dans une bouteille bien fermée.

Les enduits faits à l'aide de la céruse Matthews ont été beaucoup plus unis et plus serrés que ceux obtenus avec la céruse hollandaise, et, après avoir été exposés, pendant plus de trois mois, à l'action de la lumière solaire, ils ne manifestaient aucune tendance à se décolorer ou à se fendiller. Au bout de 14 mois, les pellicules de céruse hollandaise sont devenues d'un jaune sale, tandis que les pellicules de céruse Matthews sont restées bien blanches. Ce n'est à proprement parler que la surface externe de la pellicule de céruse hollandaise qui est devenue jaune, la portion immédiatement en contact avec le verre étant demeurée blanche. Il y a lieu de mentionner aussi que la céruse Matthews adhérait beaucoup plus fortement au verre que la céruse hollandaise ; elle était, en outre, bien plus flexible et plus vernie. La céruse Carter est devenue, dans le même laps de temps, bien plus jaune encore que la céruse hollandaise.

Aussi peut-on dire que la céruse préparée par le procédé Matthews présente, sous tous les rapports, de grands avantages sur les céruses obtenues par les autres procédés.

BIÈRE. — FERMENTATIONS

Sur les actions hydrolytique et fermentative de la levure

Par **M. O'Sullivan.**

(*Journ. of the Feder. Inst. of Brew.*, 1899, 161).

L'auteur a publié en 1892 un travail montrant que la levure saine ne cède pas son invertine à l'eau et que l'hydrolyse du saccharose s'effectue sous l'influence du protoplasma de la cellule de levure. Aujourd'hui on étudie la vitesse de l'action hydrolytique, et l'on prouve que la quantité de saccharose invertie en un temps donné diminue, et que cette diminution est proportionnelle sensiblement à l'abaissement de la quantité de sucre non transformé.

Dumas (*Ann. ch. et physique* (3) 1874, 81) a établi que la qualité de dextrose fermentée dans un temps donné est pratiquement constante, et ce fait a été confirmé par Brown (*Chem. Soc.*, 1892). Sullivan a constaté que le maltose se conduisait comme le glucose, mais fermentait moins vite que celui-ci.

Il y a intérêt à connaître la différence entre l'action hydrolytique et la fermentation au point de vue de la vitesse, depuis les travaux de Fischer et de Buchner ; en effet, Fischer a isolé de la levure séchée un enzyme qui change le maltose en dextrose, et Buchner a découvert la zymase qui produit la fermentation alcoolique. A mon point de vue, une cellule de levure peut être considérée comme un sac cellulaire contenant les enzymes, l'invertase, la glucase et la zymase.

Comme guide pour une interprétation de la vitesse de l'hydrolyse, je citerai les cinq essais suivants qui me paraissent mériter une attention spéciale.

On prépare cinq solutions contenant respectivement 17,5, 35, 70, 105 et 140 grammes de saccharose pour 360 centimètres cubes, c'est-à-dire 5 %, 10 %, 20 %, 30 % et 40 %. A chacune on ajoute 2,1 gr., de levure pressée, et on fait passer un courant d'air, la température étant maintenue à 17°5 et le nombre des cellules étant de 5,8 pour 1/4000 de millimètre cube. On trouve les résultats suivants :

Durée de contact	5 % Hydrolyse pour cent	10 %	20 %	30 %	40 %
1 heure 20 minutes	61,24	36,91	»	»	»
2 »	86,10	80,30	49,70	30,90	12,08
6 »	»	88,40	»	»	»
6 heures 15 minutes	95,20	»	»	»	»
8 »	»	93,67	77,30	53	39 %

L'examen microscopique indique, comme proportion de cellules, 5,9, 5,7, 5,5 et 5,9, c'est-à-dire qu'il n'y a eu pour ainsi dire aucun accroissement.

On distille 100 centimètres cubes, après quatre et huit heures, complète à 100 le volume du distillat et prend la densité :

Heures	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %
4 heures	1,000	0,99994	0,99994	0,99996	0,99998
8 »	»	0,9994	0,99994	0,99990	0,99992

Il en résulte que ni la croissance de la levure, ni la formation d'alcool n'ont d'influence sur l'action hydrolytique. Les poids de sucre hydrolysé en quatre heures d'après le tableau I sont respectivement 4,3 — 8,03 — 9,94 — 9,27 — 8,22 gr., et au bout de huit heures, 9,36 — 15,5 — 15,9 et 14,4 gr. Comme la viscosité augmente beaucoup avec la concentration des solutions, il est préférable de laisser de côté les nombres répondant aux concentrations de 30 et 40 % de sucre.

Comme les quantités de levure étaient les mêmes dans toutes les expériences, qu'il n'y avait aucune matière capable de nourrir la levure et qu'aucun développement de celle-ci n'a eu lieu, il est raisonnable d'admettre que les poids de sucre hydrolysé doivent être les mêmes, si l'on considère le phénomène pendant le temps le plus court permettant une observation exacte. On a fait pour cela l'expérience suivante. Solution à 2,5 — 5 — 10 — 15 et 20 grammes de sucre dans 35 centimètres cubes et à chacune on ajoute 0,3 gr., de levure délayée dans 15 centimètres cubes d'eau ; on détermine la quantité de sucre hydrolysé en grammes par 100 centimètres cubes.

Série	Durée de contact en minutes	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %
1°	30	0,926	0,890	0,960	1,07	0,888
2°	48	1,621	1,737	1,700	1,93	1,737
3°	30	0,617	0,695	0,695	»	»
	50	1,000	1,190	1,081	»	»

Ceci confirme l'assertion posée : la quantité de sucre hydrolysé dépend de la quantité de sucre restant après les premiers moments de la réaction.

D'autres essais ont été faits d'après une méthode qu'il suffit d'indiquer : on dissout dans l'eau la quantité voulue de sucre, on complète à 250 et on ajoute une même dose de levure délayée dans 50 centimètres cubes d'eau : le volume total est ainsi de 300 centimètres cubes.

Les résultats sont fournis par la table suivante :

Grammes de sucre dans 100 centimètres cubes	Grammes de levure	Durée de contact	Sucre inverti %
5	0,3	1 heure 00 minute 3 » » 4 » » 5 » »	21,62 60,20 69,48 80,30
10	0,4	1 heure 00 minute 2 » » 6 » »	21,94 37,36 79,34
20	0,8	1 heure 00 minute 2 » » 2 » 38 minutes	28,00 45,00 54,80
10	0,8	1 heure 00 minute 2 » »	55,79 80 90
20	0,8	1 heure 00 minute 2 » » 3 » »	27,80 47,30 80,00
10	0,8	1 heure 00 minute 2 » » 3 » »	39,18 64,67 79,34
20	0,8	1 heure 00 minute 2 » » 3 » »	21,80 37,06 53,45
2	0,2	0 heure 42 minutes 1 » 20 » 1 » 49 » 3 » 20 » 4 » 18 »	24,90 41,30 50,00 74,10 81,85
4	0,2	0 heure 44 minutes 1 » 15 » 2 » 04 »	13,80 22,47 35,10
6	0,2	1 heure 10 minutes 1 » 55 »	14,20 22,60
10	0,5	1 heure 00 minute 2 » »	15,44 27,80
10	1	1 heure 00 minute 2 » »	28,94 50,96
20	0,5	1 heure 00 minute 2 » »	8,50 14,67
20	1	1 heure 00 minute 2 » »	14,23 27,80

Il est évident que l'invertase préparée à l'aide d'une levure saine doit se comporter comme celle-ci s'il ne se produit aucune décomposition ni altération pendant la préparation ; on estime que le traitement à l'éther remplit ces conditions.

La levure est maintenue quatorze jours en contact avec l'éther, puis l'éther est évaporé à 30° et la levure épuisée par l'eau ; ce dernier extrait est précipité par l'alcool, et le précipité lavé et broyé avec de l'alcool aussi anhydre que possible ($d = 0,82$) est séché sur l'acide sulfurique dans le vide.

Dans une expérience on dissout 0,398 gr. de l'invertase dans 100 centimètres cubes, et ce liquide filtré est complété à 25 centimètres cubes. On dissout deux prises de 5 grammes de sucre dans 50 centimètres cubes, et à l'une *a* on ajoute 3,055 gr. de la solution d'invertase complétée à 50 centimètres cubes, et à l'autre *b*, 6,110 de la même solution. Dans une autre série, on fait agir respectivement sur des solutions de 10 grammes sucre dans 50 centimètres cubes, 2,873 gr., et 5,746 gr. d'une solution d'invertase à 0,156 dans 50 centimètres cubes d'eau. L'expérience est faite à 18°,5.

Indice	Poids de solution d'invertase	Sucre dans 100 centimètres cubes	Durée de contact	Pour 100 de sucre inverti
a	3,055	5	0 heure 27 minutes	9,2
			1 » 00 »	15,2
			1 » 52 »	28,5
			4 » 00 »	59,4
b	6,110	5	0 heure 30 minutes	9,2
			1 » 01 »	20,8
			1 » 46 »	39,4
			3 » 54 »	68,7
c	2,873	10	0 heure 30 minutes	6,55
			1 » 00 »	10,42
			3 » 41 »	31,66
d	5,746	10	0 heure 32 minutes	6,55
			1 » 00 »	14,28
			3 » 41 »	43,24

Dans l'avant-dernière expérience (avant-dernier tableau), avec une solution de sucre à 10 % la vitesse de l'hydrolyse est sensiblement doublée quand on double la quantité de levure ; il n'en est plus de même dans la dernière table. On peut donc dire que si l'on représente graphiquement la vitesse de l'hydrolyse par la levure on obtiendra une courbe, et que cette vitesse dépendra de la quantité de sucre et de celle de levure ; il en résulte que chaque proportion de sucre ou de levure aura sa courbe spéciale.

J'arrive maintenant à l'action fermentative de la levure et je veux montrer qu'elle diffère de l'action hydrolysante. On se rappelle que d'après Dumas, lorsque la levure est en excès, des quantités égales de dextrose sont fermentées dans des temps égaux, et que le temps mis pour fermenter divers poids de glucose est proportionnel à la quantité de sucre. Dumas remarque en outre que la fermentation dure le même temps, quelle que soit la dose de levure, soit 100 pour 1 de glucose ou 20 pour 1 de sucre.

J'ai voulu répéter ces expériences de Dumas, à cause de leur importance : l'appareil consiste en un bain à température constante, 22° ; pendant la fermentation, une agitation continue était maintenue dans le liquide en expérience.

En représentant graphiquement ces résultats, on ne trouve évidemment pas une droite parfaitement régulière, et cela n'est pas surprenant, car on ne peut espérer qu'avec une levure on trouve des tracés absolument définis pour l'action fermentative ou hydrolysante. Mais les courbes sont sûrement différentes pour les deux actions, fermentation et hydrolyse.

Quant à la deuxième conclusion de Dumas, que la fermentation dure le même temps, quelle que soit la dose de levure, pourvu que celle-ci soit en excès, on a fait une série d'essais à 24°5 en employant l'eau de levure comme liquide nutritif.

La fermentation n'a été prolongée que dans les séries IV et V (deux derniers tableaux), et l'on peut voir combien les derniers 10 % de sucre sont lentement fermentés ; en comparant ces résultats à ceux du tableau IV (avant-dernier), on voit que dans les deux cas la vitesse de la réaction n'est pas doublée en doublant la dose de levure. A ce point de vue seulement, il y a accord entre les actions fermentative et hydrolytique. Il faut donc modifier la deuxième conclusion de Dumas et l'écrire : La vitesse de la fermentation du dextrose ou du maltose est augmentée en accroissant la proportion de levure, mais l'accélération n'est pas proportionnelle à l'accroissement de levure.

Ad. Brown a déduit de ses expériences (*Trans. of the Laboratory Club*, 4, III, 1890) que, dans certaines limites, la quantité de sucre fermenté n'est pas proportionnelle à l'accroissement de levure, et que la fermentation est beaucoup moins énergique à la fin de l'opération.

Il semble que l'on puisse tirer des résultats de Brown une autre conclusion ; en effet, nous pouvons calculer dans les séries IV et V de la table VII les quantités de dextrose ou de maltose fermentées dans des temps égaux et nous trouvons que le sucre fermenté par gramme de levure est moindre pour un levain de 10 grammes que pour celui de 5 grammes. Donc, en augmentant la quantité de levure par unité de volume de la solution sucrée au-dessus d'une certaine limite encore inconnue, on diminue le pouvoir ferment de la levure.

TABLEAU VI. — VITESSE DE LA FERMENTATION PAR LA LEVURE

Sucre pour 100 centimètres cubes	Grammes de levure dans 100 centimètres cubes	Durée de contact	$^0/_0$ de sucre fermenté
Dextrose 5 $^0/_0$	6 grammes	2 heures	32,4
		4 »	62,0
		6 »	89
Dextrose 10 $^0/_0$	6 grammes	2 heures	14,1
		4 »	30,3
		6 »	44,4
		8 »	61,2
		10 »	74,7
Maltose 5 $^0/_0$	6 grammes	2 heures	14,44
		4 »	32,62
		6 »	47,82
		8 »	65,80
Maltose 10 $^0/_0$	6 grammes	2 heures	7,48
		4 »	15,60
		6 »	25,68
		8 »	35,88
Maltose 10 $^0/_0$	4 grammes	2 heures	6,00
		4 »	15,90
		6 »	25,30
		8 »	23,60
		10 »	41,60
		12 »	49,10
Dextrose 10 $^0/_0$	4 grammes	2 heures	10,80
		4 »	21
		6 »	31,10
		8 »	41,30
		10 »	50,80
		12 »	61,00

TABLEAU VII. — INFLUENCE DE QUANTITÉS CROISSANTES DE LEVURE SUR LA VITESSE DE FERMENTATION

Série	Sucre pour 100 centimètres cubes	Levure pour 100 centimètres cubes	Durée	$^0/_0$ de sucre fermenté
I	Dextrose 5 grammes	5 grammes	4 heures	58,2
	»	10 »	4 »	99,0
II	Dextrose 5 grammes	5 grammes	3 heures	60,8
	»	10 »	3 »	99,2
III	Dextrose 5 grammes	5 grammes	5 heures	86,8
	»	10 »		94,4
IV	Dextrose 5 grammes	5 grammes	1 heure	18,2
			2 »	38,2
			3 »	55,8
			4 »	73,4
			5 »	91,2
	5 grammes	10 grammes	1 heure	32,4
			2 »	64,8
			3 »	91,2
			4 »	99,2
V	Maltose 5 grammes	5 grammes	2 heures	26,3
			4 »	56,9
			6 »	91,3
			8 »	95,4
		10 grammes	2 heures	44,5
			4 »	88,8
			6 »	95,4
			8 »	96

La nutrition de la levure.

Par **M. Stern.**

(*Chem. Society*, p. 201, année 1899).

Les liquides dans lesquels la levure fermente vigoureusement contiennent, à côté de sucres fermentescibles, des sels minéraux et des matières azotées nécessaires au développement des cellules de levure.

La composition des cendres de levure indique que celles-ci comprennent surtout des phosphates de potasse et de magnésie ; de petites quantités de calcium, silicium, soufre, fer existent aussi ordinairement. Bayer (*Unters. über die alkoolische Gärung*) après avoir examiné la valeur nutritive d'un grand nombre de sels, conclut que les phosphates de magnésie et de potasse sont seuls indispensables ; mais son opinion n'est pas admise par d'autres expérimentateurs. Ainsi Lintner considère le fer et le sodium comme nécessaires, Molisch admet le fer, mais juge le calcium inutile. Wehmer conteste le rôle du fer et Seyfferth croit que l'absence de sels de chaux amène une dégénérescence de la levure. Quant au soufre, son utilité est généralement admise, mais il ne semble pas qu'elle ait jamais été prouvée.

Mayer envisage, parmi les matières azotées, comme surtout utilisables, l'asparagine, l'alantoïne, la carbamide et les peptones diffusibles ; les sels ammoniacaux sont peu employés les nitrates ; les albuminoïdes ne peuvent servir à la nutrition de la levure. Ces conclusions de Mayer sont généralement admises ; toutefois Wahl et Hénius pensent que la levure assimile dans les moûts surtout les amides, avec de petites quantités de peptones et d'albuminoïdes.

Tandis que l'accord existe à peu près sur la nature des substances indispensables aux levures, on sait très peu de chose sur l'effet qu'exerce un changement dans la nature ou la quantité des aliments. Au point de vue de la quantité, de la composition et des propriétés de la levure, Hayduck (*Spiritus Ind.*, 1881, 173) a seulement déterminé l'influence exercée par la proportion d'aliment azoté sur la récolte de levure, son taux d'azote et son pouvoir fermentatif, et il trouve que la richesse en azote et le poids de levure augmentent tant que le moût renferme moins de 0,05 gr. d'azote à l'état d'asparagine par 100°, mais qu'une dose supérieure n'a plus d'influence. Hayduck a aussi trouvé que le pouvoir fermentatif augmentait avec la richesse en azote. Kusserow (*Brauerei Zeitung*, 1897-317) établit que l'addition d'asparagine augmente la vitesse de fermentation mais diminue le rendement en levure, et Heingelman fait la même constatation au point de vue de la vitesse de fermentation.

Au point de vue des matières inorganiques, Kusserow admet que l'accroissement de matières minérales augmente la vitesse de fermentation, la quantité de levure et le pouvoir fermentatif, tandis que Heingelmann dénie tout effet sur la rapidité de la fermentation. Salomon et Mattheus (*Soc. Chem. Ind.*, 1889, 376), trouvent qu'une addition de phosphate au moût de malt diminue l'assimilation de matière azotée et de phosphore par la levure.

Les expériences décrites dans cette communication ont pour but de déterminer l'effet que la variation de matières azotés ou minérales produit sur la croissance de la levure, l'assimilation d'azote et la fermentation du sucre en un temps donné. Ces expériences doivent être faites dans des conditions entièrement comparatives.

Méthode employée. — On opère dans des fioles de 1 litre environ, on y introduit 500 centimètres cubes d'une solution à 10 % de dextrose pur, on ferme avec un tampon de coton, fait bouillir quelques minutes ; les matières minérales et azotées sont ajoutées avant la solution sucrée. Après stérilisation, le liquide refroidi est mis en levain, et maintenu à 24°.

Après un temps toujours le même, on filtre pour recueillir la levure, lave celle-ci à l'eau froide, sèche à 100° et on y détermine l'azote au Kjeldahl. On fait bouillir le liquide pour chasser l'alcool ; après refroidissement on ramène au même volume, et d'après la polarisation on déduit la quantité de dextrose restant en solution.

Les essais ont été faits avec une levure pure, isolée par culture sur plaques d'une levure de Barton. La quantité de levure employée répond à 1,5 cellule par 1/4000 de millimètre cube dans le liquide. Comme aliment azoté on utilise l'asparagine pure, et comme matière minérale on emploie 2 liquides : l'un A est une solution de cendre de levure dans l'eau acidulée par l'acide tartrique, l'autre B contient du phosphate de potasse, du sulfate de magnésie et sulfate de chaux :

A		B	
Silicate de potasse	0,3	Sulfate de Ca	3,2
Phosphate acide de Ca	1,3	Sulfate de AzH^3	15,9
Phosphate acide de AzH^3	10,5	Phosphate acide de K	80,9
Phosphate acide de K	87,5		100,0
	100,0		

Expériences. — Quatre séries ont été faites avec le liquide A : dans la première avec 38 milligrammes pour 100 centimètres cubes de A et des doses variées d'asparagine ; la moitié du sucre était fermentée après sept jours.

Dans la seconde série, effectuée avec les mêmes doses mais durant douze jours, les 3/4 du sucre avaient disparu. Dans la troisième, on double la dose de matières minérales, et en sept jours les 3/4 du sucre fermentent ; enfin, dans la quatrième série, on triple la dose de matières minérales, sans observer aucune nouvelle action.

La persistance d'une proportion considérable de sucre non fermenté indique qu'un élément indispensable à la levure fait défaut.

En répétant les mêmes essais avec B, qui contient des sulfates en plus que A, la totalité du sucre fermente en sept jours et on obtient une plus grande quantité de levure, plus riche en azote.

Pour décider si c'est bien réellement le sulfate qui produit cette action, on répète les essais en ajoutant du sulfate de chaux dans A, et remplaçant dans B les sulfates par des chlorures ; et la fermentation devient alors complète avec A, incomplète avec B.

L'expérience prouve que le fer n'a aucune influence sur le développement de la levure.

Quant tous les éléments nécessaires sont réunis, on trouve que la plus grande quantité d'azote assimilée par la levure étant de 22,7 milligr. par 100 centimètres cubes, et cela même dans des moûts contenant une dose six fois plus grande d'azote ; les chiffres s'entendent par 325 milligrammes de levure. D'autre part, comme Nægeli et Löw ont trouvé que la levure contient à peu près autant de matières minérales que d'azote, on peut dire que pour 325 milligrammes de levure, 25 milligrammes d'azote et 25 milligrammes de matière minérale sont largement suffisants. C'est ce que nous appellerons la quantité normale.

Influence des quantités d'azote. — L'assimilation d'azote n'augmente pas et diminue plutôt un peu quand la dose d'azote offerte augmente. La richesse en azote de la levure ne varie pas pour les doses supérieures ou égales à la ration normale, mais elle diminue si le taux d'azote du liquide est inférieur à la normale.

La quantité de sucre infermenté ne varie pas pour cent quand l'azote est au-dessous du chiffre normal ; mais si la dose de matière minérale est seulement normale et que la quantité d'azote soit inférieure à la normale, la proportion de sucre non fermenté est considérable.

Influence des quantités de matières minérales. — 1° Azote au-dessous de la normale : un accroissement de matière minérale a peu d'influence sur l'assimilation de l'azote ; 2° azote égal à la normale : l'assimilation augmente avec la quantité de minéral, et cet accroissement devient très faible si l'azote est au-dessus de la normale.

Lorsque le taux d'azote est inférieur à la normale, le pour cent d'azote de la levure diminue quand on accroît la quantité de matières minérales, dans les autres cas, il n'y a pas d'action sensible.

Sucre non fermenté. — L'azote étant au-dessous de la normale, le taux d'infermenté diminue par accroissement des matières minérales. Si l'azote est normal ou plus grand, l'influence des matières minérales est très faible.

Poids de levure formée. — Il est un peu accru en augmentant les matières minérales — surtout quand la dose d'azote est inférieure à la normale.

Lorsque dans le moût manquent les sulfates, les résultats sont du même ordre, mais l'influence des matières minérales est plus sensible.

Ces expériences généralisent les résultats de Hayduck, et montrent qu'au-dessus d'une certaine limite on ne peut plus augmenter la quantité d'azote assimilé par la levure, ni le taux de sucre fermenté, ni le poids de levure.

Sur la peptase du malt et une méthode de séparation des matières azotées du mout, du malt et de la bière.

Par **M. Verbno-Ladzczinski.**

(*Zeits. fur gesam. Brauw.*, 1899).

Les matières azotées de l'orge sont formées presque uniquement de protéïdes, et par la germination une partie de ces matières est solubilisée, d'autres sont changées en composés plus simples, que l'on considère ordinairement comme des amides.

On distingue en général trois groupes de substances azotées dans le malt, le mout et la bière, savoir : les albuminoïdes, les albumoses ou les peptones, les amides. La production des albumoses ou des amides peut être attribuée soit au protoplasma des cellules, soit à un enzyme formé par l'activité du protoplasma. On a admis cette dernière hypothèse jusqu'ici, et donné à cet enzyme le nom de peptase. On a supposé aussi que la peptase agit encore pendant le brassage sur les matières azotées du malt. Ainsi, H. Johnson (*W. fur Br.* 1896, 1362) attribue l'accroissement d'acidité pendant le brassage à la peptase, celle-ci donnant aux dépens des albuminoïdes des corps ayant un caractère acide, des amides, acides amidés et des peptones acides ; le même auteur pense que la peptase change l'asparagine en acide aspartique. Ces assertions ne sont pas démontrées et l'existence même de la peptase paraît douteuse. On a cherché à vérifier si réellement la peptase se trouvait dans le malt.

Première partie. — Sur la présence d'un enzyme peptonisant dans le malt. — C'est Gorup-Besanez qui a émis le premier l'idée d'une peptase, en isolant un tel enzyme des graines de chanvre et de vesces et aussi du malt touraillé. Cette substance, obtenue en précipitant par l'alcool un extrait à la glycérine, dissout la fibrine en présence de 0,002 $^0/_0$ d'acide chlorhydrique et la réaction du biuret se manifeste fortement. Ce même enzyme a été trouvé dans l'orge germée, mais il manque dans le malt séché à l'air. Krauch répéta les expériences de Gorup-Besanez et nia tout à fait l'existence de la peptase. La réaction du biuret se produit déjà avec le précipité que l'on désigne sous ce nom et la fibrine n'est pas modifiée.

Pour étudier la peptase, on opère trois séries de recherches :

1° Action du malt sur la fibrine du sang ;

2° Variation du taux de matières azotées solubles du malt à diverses températures ;

3° Action de la pepsine sur les protéïdes du malt.

Les recherches de Krauch ont montré qu'on ne pouvait extraire de peptase du malt à l'aide de la glycérine, et que la diastase de Lintner, obtenue en précipitant par l'alcool une infusion aqueuse de malt vert, n'agit sur la fibrine que d'une façon insignifiante, c'est-à-dire que l'eau ne peut pas être non plus employée.

Wurtz et Bouchut, dans leurs recherches sur la papaïne, ont observé la propriété de la fibrine d'enlever ce ferment à ses solutions et de le fixer à sa surface, de telle façon que l'eau ne dissout plus la papaïne attachée à la fibrine. Le même procédé a été utilisé par Neumeister pour isoler le ferment peptonisant contenu dans des tiges d'orge jeune, longues de 20 centimètres environ.

On a appliqué cette méthode à des plumules longues de 6 à 9 centimètres, à du malt vert fané, à du malt touraillé brun, sans observer la moindre action peptonisante, même à 40° en présence d'acide oxalique, et la réaction du biuret n'a pu être mise en évidence.

On a essayé ensuite si une peptonisation avait lieu sur les matières azotées du malt lui-même ; elle serait manifestée par un accroissement de l'azote soluble et des matières azotées non coagulables, puisque les albuminoïdes coagulables doivent être changés en albumoses ou peptones. On a donc fait des infusions de malt à diverses températures et on y a titré l'azote soluble et l'azote précipité par l'acide phosphotungstique.

On opère sur 10 grammes de malt pâle à 1,25 % d'azote avec 75 centimètres cubes d'eau : l'infusion faite, on complète à 100 centimètres cubes et on filtre. On a d'abord fait varier la durée de contact et on a dosé sur 50 centimètres cubes de liquide.

Azote total	20,25 gr.	21,14 gr.	21,31 gr.	21,14 gr.	21,49 gr.	21,31 gr.
Durée	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.

Il n'y a donc aucun accroissement d'azote soluble quand l'extraction dure plus de deux heures ; et, de même, on ne trouve aucune différence dans la quantité d'azote précipité par l'acide phosphotungstique.

Expérience II. — On fait digérer 10 grammes de malt avec de l'eau à 40° pendant deux heures et on refroidit (A), ou on porte rapidement à l'ébullition (B) avant de refroidir et de compléter à 100 centimètres cubes.

	Azote total	Azote précipité par l'acide phosphotungstique
A	24,77	13,17
B	22,50	7,55

S'il y avait eu peptonisation, on devrait avoir plus d'azote précipité par l'acide phosphotungstique, et c'est l'inverse qui se produit ; si, après ébullition, on observe moins de matières précipitées par ce réactif, c'est qu'il s'est formé des amides aux dépens des matières albuminoïdes.

Dans les mêmes conditions, en saccharifiant le malt, de 45 à 70° en une demi-heure, en maintenant à cette température jusqu'à dissolution totale à l'iode (A′), même opération en digérant une heure à 70° ensuite (B′), en faisant bouillir huit heures au réfrigérant ascendant (C), deux heures (D) on trouve les nombres suivants :

	Azote total	Azote précipité par l'acide phosphotungstique
A′	25,65	9,84
B′	26,32	9,31
C	27,58	8,96
D	27,41	8,78

L'azote soluble augmente, mais non les corps précipités par l'acide phosphotungstique, ce qui indique que l'accroissement est dû à des amides et non à une action peptonisante.

En rapportant les nombres précédents à 100 grammes de malt, on a pour 1,25 d'azote total du moût :

	Azote soluble	Azote précipité par l'acide phosphotungstique
Extraction 1 heure à la température ordinaire	0,375	»
Extraction 2, 3, 4, 5, 6 heures	0,402	0,211
A — à 40°	0,460	0,243
B — 40° ébullition	0,421	0,145
A′	0,686	0,184
B′	0,486	0,171
C	0,519	0,168
D	0,512	»

L'azote soluble augmente donc à mesure que la température s'élève jusqu'à la décoction à 100°, tandis que les matières précipitées comme albumine ou peptones vont en diminuant ; en outre, on n'a pas la réaction du biuret. On n'a pas non plus trouvé cette réaction dans la bière blonde ou brune.

On a, comme comparaison, fait agir 0,1 gr. de pepsine sur 10 grammes de malt à 40° pendant deux heures et on a fait ensuite bouillir. Une expérience identique sans pepsine a été effectuée en même temps.

	Azote soluble	Azote précipité par l'acide phosphotungstique
Avec pepsine	41,80	14,57
Sans pepsine	30,18	9,55

L'action peptonisante est ici évidente, et c'est donc une preuve de plus que la peptase du malt n'existe pas, et que, dans le malt, le moût et la bière il n'y a pas de peptone vraie.

Deuxième partie : Séparation des matières azotées du mout, du malt et de la bière. — Les albuminoïdes sont précipités d'après Schulze par l'hydrate d'oxyde de cuivre, par l'hydrate d'oxyde de plomb et l'acétate de plomb (Bungener et Fries), l'hydrate d'oxyde de plomb et le saccharate de plomb (Ullik), l'hydrate d'oxyde de cuivre (Hilger et Van der Becke). Les peptones confondues avec les albumoses sont précipitées par l'acide phosphotungstique suivant Schulze et Hilger, par l'acide tannique suivant Bungerer et Ullik.

L'azote amidé est ordinairement calculé par différence entre l'azote total et la somme de l'azote peptoné et de l'azote albuminoïde. Les amides sont précipités partiellement par l'acide phosphotungstique d'après Schulze et Ullik. On a aussi dosé l'azote des acides amidés par dégagement d'azote au moyen d'acide nitreux ; enfin les sels d'ammoniaque n'ont été dosés que par Hilger en distillant avec de la magnésie.

Schjerning a essayé de trouver une méthode convenable en comparant les précipitations fournies par un certain nombre de sels : chlorure d'étain, acétate de plomb, acétate ferrique et acétate d'urane. Il trouve que l'on précipite par :

Chlorure d'étain — l'albumine.
Acétate de plomb — albumine plus dénucléine.
Acétate ferrique — albumine, dénucléine et propeptone.
Acétate d'urane — albumine, dénucléine, peptone et propeptone.

Il n'y a donc aucune méthode qui s'impose, et l'auteur se propose d'essayer d'en trouver une, indépendante des conditions dans lesquelles elle est mise en pratique. Il n'y a pas lieu de s'occuper des peptones, caractérisées par la réaction du biuret, car elles n'entrent pas en quantité dosable dans le malt, le moût ou la bière. Les matières solubles non coagulables que l'on désignait comme peptones appartiennent à la classe des albumoses.

Nous n'avons donc à considérer que trois groupes : 1° albuminoïdes coagulables et surtout albumines ; 2° albumoses ; 3° amides.

I. *Albuminoïdes coagulables.* — En faisant une infusion de malt, à froid, elle commence à se troubler déjà à 40°, et à 70° la plus grande partie de ce corps est coagulée. En évaporant ce sel et reprenant par l'eau, la coagulation est seulement un peu plus forte que par simple ébullition. On trouve, en effet, comme coagulum, respectivement 18,85 % et 18,42 % de l'azote total dans une expérience.

La cuisson sous pression provoque une nouvelle coagulation ; en effet, après une heure, sous 1,5 k. de pression, on trouve 22,43 % de l'azote soluble coagulé au lieu de 16,82 par simple cuisson.

Cette coagulation supplémentaire atteint le maximum, car le liquide filtré ne précipite plus en le mettant de nouveau à l'autoclave ; elle peut s'expliquer, soit parce que les autres substances, sels ou hydrates de carbone, gênent la précipitation à 100°, ou bien parce que les phosphates du moût maintiennent dissous une petite quantité de gluten-caséine qui se précipite seulement à 1,5 k., de pression.

D'après cela, on pourra doser la totalité des coagulables, en traitant une heure à l'autoclave sous pression de 1,5 kil. On filtre chaud, lave le précipité à l'eau chaude et y dose l'azote.

Les mêmes albuminoïdes coagulables sont aussi précipités par l'hydrate d'oxyde de cuivre ou l'acide phosphotungstique, et les liquides filtrés de ces précipitations ne donnent plus lieu à aucune coagulation à l'autoclave.

II. *Albumoses.* — Les albumoses sont précipitées par le sulfate d'ammoniaque de leurs solutions acides ; le sulfate de zinc produit le même résultat. Or, pour déterminer les albumoses, on débarrasse le liquide des coagulables par cuisson sous pression, puis le liquide filtré et concentré, acidulé par quelques gouttes de SO^4H^2 dilué, est additionné de sulfate de zinc en poudre fine jusqu'à ce qu'il reste du sel non dissous. On laisse au repos une nuit à la température ordinaire, et si la solution est restée saturée, les albumoses se séparent sous forme d'une matière brune en flocons, venant souvent surnager. On passe sur un filtre sec, on lave avec une solution acidulée saturée de sulfate de zinc et on dose l'azote.

Les albumoses sont aussi précipitées partiellement par l'hydrate d'oxyde de cuivre : en effet, le filtrat de cette précipitation donne encore des albumoses par le sulfate de zinc.

	Infusion de malt	Moût	Bière
Azote total	49,30	32,24 mgr. = 100	65,54
ppté par hydrate oxyde cuivrique	26,04	11,92 » = 38,4	22,74
ppté dans filtrat par SO^4Zn	5,00	»	
ppté directement par $ZnSO^4$	9,80	»	
Coagulables	14,79	3,17 » = 10,16	1,5

L'acide phosphotungstique précipite les albumoses plus complètement que l'hydrate d'oxyde de cuivre, mais non complètement. On traite par la pepsine chlorhydrique la matière qui se dépose sur les drèches dans la cuve matière et qui est constituée presque entièrement par des albuminoïdes coagulés. Après solubilisation partielle, on traite par l'acide phosphotungstique, qui précipite 93 % de l'azote total ; il précipite 64,74 % de l'azote contenu dans une peptone commerciale.

On compare l'acide phosphotungstique et le sulfate de zinc, dans leur action sur une bière brune, et on trouve pour 100 centimètres cubes :

Azote total	Acide phosphotungstique	ppté par SO^4Zn	ppté par acide ph. tungstique dans le filtrat
65,20	25,91	11,28	12,04

Il reste à chercher si l'hydrate d'oxyde de cuivre et l'acide phosphotungstique ne sont pas gênés par les autres substances existant dans le moût, et notamment par les dextrines ; cette action est tout à fait insignifiante pour l'acide phosphotungstique, tandis qu'elle est très marquée pour l'hydrate d'oxyde cuivrique. Ce réactif doit donc être rejeté pour les moûts.

III. *Amides*. — Les albuminoïdes et les albumoses ne constituent même pas la moitié de l'azote total du moût. D'après Ulik, la leucine et la tyrosine existent dans le moût, tandis qu'on ne peut y découvrir l'asparagine et l'acide glutamique ; il est également prouvé que les moûts contiennent l'hypoxanthine, la guanine et la vernine.

Kruger a seulement indiqué une méthode de séparation des composés xanthiques, basée sur l'emploi du sulfate de cuivre et du bisulfite de soude. On l'a appliquée à une infusion de malt débarrassée par ébullition de la majeure partie des coagulables, puis concentrée à 150 centimètres cubes environ. On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution à 13 % $CuSO^4$ et 10 centimètres cubes de bisulfite de soude à l'ébullition ; on sépare par filtration un précipité brun sale. Ce précipité est bien formé de composés xanthiques, car, traité par l'acide nitrique à chaud, jusqu'à évaporation à sec, il donne une tache jaune, qui vire au rouge pourpre par addition de potasse.

Le précipité est séparé du filtre et digéré trois heures avec du bisulfite de soude ; on ajoute HCl, ce qui dissout presque tout le précipité, et, à la liqueur filtrée, on ajoute du nitrate d'argent ammoniacal. Le précipité gris vert, lavé à l'eau, additionné d'un peu de nitrate d'argent ammoniacal, est dissous dans l'acide nitrique de densité 1,1 et on peut obtenir avec ce liquide la réaction pourpre de la murexide, comme il a été indiqué. Le procédé de Kruger précipite donc bien des composés xanthiques.

On compare les séparations effectuées avec ébullition simple et cuisson sous pression, et on trouve par 100 centimètres cubes :

	Ebullition	Cuisson sous pression
Coagulables	23,42	28,89
Albumoses	21,49	21,39
Xanthiques	6,05	3,17

En cuisant sous pression, le coagulum entraîne donc une partie des composés xanthiques.

Le réactif de Kruger appliqué à l'infusion de malt elle-même précipite 44,98 azote pour 50 centimètres cubes, tandis que si l'on commence par coaguler les albuminoïdes, puis qu'on traite par le sulfate de zinc, celui-ci précipite 40,78 azote ; et enfin, dans le filtrat du sulfate de zinc, le réactif de Kruger fourni 18,55 pour l'azote des composés xanthiques. Il en résulte qu'il faut opérer sur le liquide débarrassé d'albuminoïdes et d'albumoses.

D'autre part, le réactif de Kruger précipite aussi une partie des corps précipités par l'hydrate cuivrique, et la quantité d'azote ainsi entraînée en trop est sensiblement égale à celle que le réactif xanthique prend sur les corps précipités par le sulfate de zinc, c'est-à-dire qu'elle est constituée par des albumoses. — Les composés xanthiques sont précipités complètement par l'acide phosphotungstique.

Action de l'hydrate d'oxyde de cuivre sur les amides. — Ce réactif précipite quantitativement les coagulables, et les albumoses en partie seulement. Les quantités d'azote précipitées par l'hydrate d'oxyde de cuivre dans les malts, les moûts et les bières sont plus grandes que la somme des coagulables et des albumoses. Il y a donc d'autres corps également entraînés.

Les expériences suivantes sont rapportées à 50 centimètres cubes de liquide.

I	Infusion de malt	Moût	Bière
Azote total	49,3	31,24	32,77
$Cu(OH)^2$	26,04	11,92	11,74
$ZnSO^4$	9,80	6,12	7,85
Coagulable	14,79	3,17	1,50
$ZnSO^4$ dans le filtrat de $Cu(OH)^2$	5,00	3,17	1,50

De même pour l'acide phosphotungstique, qui précipite totalement les coagulables et les composés xanthiques et à peu près complètement les albumoses. La somme de l'azote répondant à ces trois catégories est un peu inférieure au chiffre obtenu directement avec l'acide phosphotungstique.

Les nombres suivants sont rapportés à 100 centimètres cubes de liquide.

	Bière	Moût
Azote total	65,20	52,48
Phosphotungstique	25,91	19,88
$CuZnSO^4$	11,68	10,48
Xanthique	3	4,76
Coagulable	1,49	2,12

Nous devons conclure de là qu'il y a aussi des amides précipitées par l'acide phosphotungstique.

Méthodes quantitatives de séparation. — Pour le malt on procède de la façon suivante : 100 grammes de malt finement moulu sont digérés pendant deux heures en agitant avec 500 centimètres cubes d'eau dans un vase taré. On ramène au poids initial, et on jette sur un grand filtre. Sur 25 grammes on dose l'azote total. Dans deux ballons on mesure 100 centimètres cubes du liquide et on maintient une heure à l'autoclave à 1,5 k. Chaque liquide est filtré chaud sur un filtre dont on connaît la teneur en azote et sur les filtres on dose l'azote coagulable. Les liquides filtrés sont concentrés à 20 centimètres cubes, additionnés de 1 à 2 grammes d'acide sulfurique et sursaturés avec du sulfate de zinc ; après quelques heures on jette sur filtre sec, lave avec une solution saturée de sulfate de zinc acidulée.

Au filtrat bouillant on ajoute 10 centimètres cubes de bisulfite de soude saturé, 10 centimètres cubes de sulfate de cuivre à 13 % et 5 centimètres cubes de $BaCl^2$ à 10 %. On laisse déposer, on filtre après refroidissement, et on lave cinq fois sur filtre avec de l'eau chaude. On a ainsi l'azote des composés xanthiques. La différence entre la somme des coagulables, des albumoses et des xanthiques exprimés en azote, et l'azote total donne l'azote des amides.

On a obtenu par cette méthode les résultats consignés dans le tableau suivant : ils sont rapportés à 100 grammes pour les malts et les moûts et à 1 litre pour les bières, et exprimés en azote.

	Azote total	Coagulable	Albumoses	Xanthiques	Amides
Malt pâle					
Infusion froide	0,503	0,162	0,106	0,018	0,217
Moût	0,613	0,063	0,123	0,035	0,392
Malt foncé					
Infusion froide	0,524	0,140	0,105	0,015	0,264
Moût	0,564	0,056	0,113	0,032	0,363
Bière pâle	0,655	0,015	0,157	0,032	0,451
Bière brune	0,888	0,014	0,186	0,046	0,642

Il serait certainement prématuré de tirer de ces chiffres des conclusions quelconques, mais les méthodes indiquées permettront d'aller plus avant dans l'étude des transformations subies par les matières azotées de l'orge pendant la germination. Dès à présent, les coagulables et les xanthiques méritent l'attention. Pour la bière, en effet, les coagulables sont les matières qui se précipitent par pasteurisation, et par suite, une bière sera d'autant plus apte à supporter la pasteurisation qu'elle contiendra moins de coagulables.

Les composés xanthiques ont une action physiologique, et s'il y a 33 milligrammes en moyenne d'azote xanthique, on peut admettre qu'il existe 1 décigramme de ces corps par litre, c'est-à-dire le double de ce que le thé, fait à 2 grammes de feuilles par litre d'eau, contient sous forme de théobromine.

Les résultats de la présente étude sont donc :

1° Il n'y a dans le malt, le moût et la bière, ni peptase, ni peptones.

2° Les matières azotées du malt, moût et bière peuvent être réparties en albuminoïdes coagulables, albumoses, amides, dans les composés xanthiques.

3° L'acide phosphotungstique précipite quantitativement les albuminoïdes coagulables, les albumoses, les composés xanthiques et une partie des autres amides. L'hydrate d'oxyde de cuivre précipite quantitativement les albuminoïdes, et partiellement les albumoses et les amides. Les dextrines gênent l'emploi de ce réactif. L'hydrate de cuivre et l'acide phosphotungstique ne donnent pas de résultats certains.

4° La méthode de Kruger s'applique à la précipitation des composés xanthiques dans le malt, le moût et la bière.

Comment on peut faciliter la saccharification défectueuse et la fermentation des moûts de pommes de terre

Par **M. Bücheler**.

(*Spiritus Ind.*, 1898, p. 415.)

L'auteur a constaté dans un assez grand nombre d'usines de Bavière, et à la distillerie d'essais de Weihenstephan, des difficultés de saccharification et de fermentation qu'il attribue à une constitution anormale des grains de fécule, répondant à une maturation défectueuse, et il fait à ce sujet diverses observations intéressantes.

Un des meilleurs moyens de déterminer si une espèce de pomme de terre se saccharifiera aisément et donnera de bonnes fermentations est de considérer la proportion de maltose que fournit sa fécule. On admet ordinairement que 80 de maltose pour 20 de dextrine constituent une composition avantageuse, mais il n'est pas toujours certain qu'un tel moût se comporte normalement.

Un point très important, qu'on n'a pas signalé, c'est que les variétés nouvelles de pomme de terre donnent une fécule plus facilement saccharifiable que les anciennes, plantées depuis longtemps, et l'expérience prouve que le rapport 4/1 du maltose à la dextrine n'est valable que pour les anciennes variétés : pour les nouvelles, on peut arriver à 7/1, 8/1 et même davantage. Aussi voit-on des distilleries obtenir de belles fermentations rien qu'en employant des variétés nouvelles de pommes de terre.

En ce qui concerne la composition du moût, l'influence de la température et surtout de la durée de la saccharification est bien plus considérable que celle de la quantité et de la qualité du malt. Une variété très résistante donnant un rapport M/D de 3,5 à 1, fournit une proportion de sucre croissante à mesure qu'augmente la durée de saccharification. On a obtenu en effet à 59° :

Saccharification	Balling	Maltose	Dextrine	M + D	M/D	Infermentescible
30 minutes . . .	22,50	16,53	2,60	19,13	6,35	3,37
1 heure	23,30	17,15	2,16	20,11	8,31	3,19

Il n'est pas toujours possible de consacrer trois quarts d'heure à la saccharification, mais l'auteur pense que l'on pourrait arriver au même résultat en utilisant successivement le pouvoir liquéfiant et le pouvoir saccharifiant du malt, c'est-à-dire, en faisant agir d'abord environ 1 % de malt à 73-77° sur la fécule convenablement préparée sur la vapeur, puis le reste du malt à la température ordinaire, soit 57,5-59°. On opère la dissolution à 75° dans le macérateur, ce qui prend environ vingt minutes pour 1 % de malt, puis on refroidit à 62° pour la saccharification, et on ajoute le reste du malt.

Pour montrer l'influence de la méthode de saccharification, l'auteur signale l'analyse suivante : le maïs est d'abord saccharifié à 60°, puis on fait écouler le moût et on liquéfie le résidu à 70°, on le fait bouillir, on le liquéfie de nouveau, et enfin on saccharifie avec le premier moût soutiré pendant six heures. On trouve :

Balling	Maltose	Dextrine	M + D	$\frac{M}{D}$	Rapport $\frac{M+D}{Balling}$	Infermentescible
22,90	21,10	0,89	21,93	23,70	96	0,91

On a donc pu changer en maltose 95 % des hydrates de carbone indiqués au Balling et les infermentescibles sont de 2 à 2,5 % moindres que par l'ancien procédé. On peut donc considérer ces 2 et 2,5 % non comme des infermentescibles, mais comme des matières plus résistantes à la saccharification.

Quant aux difficultés de fermentation, on a essayé pratiquement dans plusieurs usines de liquéfier d'abord à 75°, puis ensuite de saccharifier à 60° ; les résultats ont été si satisfaisants qu'on a continué à employer ce procédé. Le rapport M/D n'a été, il est vrai, que faiblement amélioré par cette modification, mais le moût était beaucoup plus fluide, de sorte qu'au lieu de laisser dans la cuve à fermentation 13 à 14 centimètres libres pour les mousses, il suffisait de 8 centimètres et il n'y avait aucune perte par débordement, malgré une fermentation saine et énergique. Aussi, quoique l'atténuation restât constante, le rendement en alcool était amélioré par une meilleure utilisation de la capacité des cuves.

Le fait que la liquéfaction précédant la saccharification n'augmente pas l'atténuation des moûts pour les pommes de terre travaillées prouve la justesse des observations de l'auteur, quant à l'influence de la race, les variétés anciennes étant bien plus résistantes à la saccharification et à la liquéfaction ; il serait donc très utile que l'agriculteur prît conseil du distillateur dans le choix des variétés de pommes de terre à planter.

Un autre point sur lequel il faut insister dans la présente campagne, pour améliorer les atténuations, c'est la nourriture de la levure. Cette alimentation a dû être souvent défectueuse, parce que la richesse des pommes de terre de 1898 en amidon a diminué les proportions de sels et d'azotées.

Déjà, dans les essais faits en septembre 1897, l'auteur a obtenu d'excellents résultats par l'emploi du phosphate acide de sodium. Dans ces essais, on employait pour 20 grammes de saccharose, 180 grammes d'eau et 2 grammes levure pressée dans des fioles à fermentation ordinaires. Le n° 1 reste tel quel ; le n° 2 reçoit 2 grammes phosphate acide de sodium soit 1 %, et le n° 3 0,2 gr. du même sel soit 0,1 %. On obtient les nombres suivants :

	Acide carbonique dégagé	Extrait réel après fermentation	Acidité	Alcool % en volume	Rendement théorique %
N° 1 seul	5,4	4,40	0,60	3,87	55
N° 2 avec 1 % phosphate .	9,4	1,55	0,50	6,24	90
N° 3 avec 0,1 % phosphate.	10,5	1,75	0,60	6,40	91

D'après ces essais, indiquant une action favorable du phosphate acide de sodium, on a fait une expérience dans des conditions plus pratiques. On a employé le phosphate de sodium à 100-150 grammes et le phosphate acide d'ammoniaque, ajoutés au moût, pour un macérateur de 10,5 hectol. de capacité. Le phosphate d'ammoniaque agit encore plus énergiquement sur la production de levure et l'énergie de celle-ci. Avec un moût de pommes de terre à 22-23 Balling, on arrive après fermentation à 0,6-0,9, avec une acidité de 0°,4 à 0°,5 et une teneur en alcool de 11,60 %. Il restait 0,45 de maltose infermentescible et 0,58 de dextrine, ce qui correspond à un excellent travail ; aussi l'auteur conseille-t-il, lorsqu'il y a des difficultés de fermentation, l'addition de phosphate d'ammoniaque à environ 10 grammes par hectolitre. On dissout le sel dans un peu d'eau, et on l'ajoute dans le macérateur ou même dans la cuve à fermentation.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 juillet. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation d'un décret qui, suivant le vœu exprimé par l'Académie des sciences, porte de 100 à 116 le nombre de ses correspondants, tant nationaux qu'étrangers.

— Considérations sur la constitution physique de la Lune. Note de MM. Lœwy et Puiseux.

L'étude des planches photographiques représentant la Lune, conduit aux conclusions suivantes : 1° Il existe, au point de vue du relief, une similitude générale entre les mers de la Lune et les plateaux recouverts aujourd'hui par les océans terrestres. La structure des uns et des autres ne peut s'expliquer que par les déformations normales d'un globe en voie de retrait et dérobé à l'action érosive des pluies, qui tend à faire prédominer dans toutes les parties abondamment arrosées de la terre, les surfaces concaves ; 2° On observe, sur les chaînes qui entourent les mers lunaires, comme sur celles qui encadrent les fosses méditerranéennes, le contraste d'un versant intérieur rapide et d'une pente extérieure, doucement inclinée. Cette opposition est souvent si nette sur la Lune qu'il est permis d'en faire remonter la cause à une rupture des couches, sans attendre la confirmation stratigraphique jusqu'à présent irréalisable ; 3° Le développement plus considérable acquis par les mers dans la moitié orientale du disque lunaire montre que les phénomènes d'abaissement ont dû s'y manifester à une époque plus ancienne que dans la partie occidentale. S'il en est ainsi, on doit prévoir que la croûte y a emprisonné les gaz en quantité relativement plus grande et opposé une résistance moins efficace à leur expansion. C'est, en effet, du côté de l'est que les mers et que les forces volcaniques ont créé des systèmes rayonnants étendus à toutes les directions. Le développement de ces phénomènes a, nécessairement, exigé un temps considérable, et il y a lieu d'admettre que ces plaines, solidifiées avant celles de la partie ouest de la Lune, sont arrivées, depuis longtemps, à une configuration peu différente de celle qu'elles possèdent aujourd'hui ; 4° La formation des mers débute par l'effondrement d'une vaste région, qu'isole bientôt une cassure circulaire. Cette cassure ne marque point, en général, la limite de la future mer ; 5° L'époque de la solidification d'une mer ne coïncide pas davantage avec celle de la fixation définitive du niveau de la partie centrale ; 6° On constate, sur les différentes photographies, plusieurs spécimens de grands cirques où la solidification, due au refroidissement progressif, s'est effectuée à trois ou même quatre niveaux différents, séparés par plusieurs kilomètres d'intervalle. Les effondrements modernes comparés aux anciens offrent presque toujours une étendue moindre, une pente intérieure plus rapide, une forme plus régulièrement circulaire. Les plus modernes, tels que ceux qui s'ouvrent sur un fond déjà très déprimé de Longomontanus, n'ont plus aucune trace de bourrelet périphérique. C'est-à-dire que leur apparition ne semble pas avoir été précédée d'un soulèvement. Dans certains cas, les intumescences de la croûte lunaire ne présentent pas de partie centrale effondrée. En général, les grands systèmes de traînées recouvrent indistinctement tous les accidents du sol placés sur leur trajet. Cette circonstance a permis de conclure que les formidables éruptions volcaniques, dont la Lune a été le théâtre, appartiennent à une période récente dans l'histoire de notre satellite. Elles ont dû être précédées de la solidification à peu près complète des mers et du fond des cirques. Le même fait semble devoir être pris en considération dans le problème, si souvent discuté, de l'atmosphère de la Lune. Non seulement ces éruptions ont mis en liberté des quantités importantes de gaz ou de vapeurs, mais la diffusion des cendres, à de grandes distances, suppose une enveloppe gazeuse d'une certaine densité, et il est certain qu'il existe encore, à l'heure actuelle, un résidu d'atmosphère, dont l'appréciation, entourée à coup sûr de grandes difficultés, peut n'être pas irréalisable.

— Examen de l'eau de mer puisée à différentes profondeurs : variations de ses composés iodés. Note de M. Arm. Gautier.

Des recherches précédentes nous ont montré que l'iode se trouvait à la surface ou à une faible profondeur, excitait à l'état de combinaisons complexes et ne devenait sensible aux réactifs qu'après fusion à la potasse caustique du résidu laissé par l'eau.

Dans l'eau de l'Atlantique, prise à l'entrée de la Manche, à 40 kilomètres des côtes et à la surface, on a trouvé :

Iode par litre d'eau	Iode minéral	0,000 mgr.	2,32 mgr.
	Iode des parties organisées retenues par le filtre en biscuit . . .	0,520 »	
	Iode des combinaison.	1,800 »	

Une étude semblable, faite sur l'eau de la Méditerranée, puis dans le golfe du Lion, à 11 kilomètres des côtes, a conduit aux résultats suivants :

Iode par litre d'eau	Iode minéral.	0,000 mgr.	2,246 mgr.
	Iode des parties organisées retenues par le filtre en biscuit . . .	0,286 »	
	Iode des combinaisons solubles complexes	1,960 »	

Ces résultats établissent que : 1° L'eau de la Méditerranée possède, à la surface, une teneur en iode total sensiblement égale à celle de l'Océan Atlantique, l'une et l'autre étant puisée loin de toute embouchure de fleuves et en pleine mer ; 2° Dans la Méditerranée comme dans l'Atlantique, on ne trouve pas trace d'iodures ou d'iodates dans l'eau de surface ; 3° Dans ces eaux de mer, l'iode est contenu, partie dans les êtres organisés, partie dans une substance complexe partiellement organique et soluble, azotée, phosphorée et dialysable. Quelle que soit la nature de cette substance iodée complexe, on pouvait penser, qu'originaire des profondeurs et contenu primitivement dans les eaux de l'océan sous forme minérale, l'iode, lorsqu'il arrive dans les régions de la mer, riches en êtres vivants aptes à l'assimiler, y passe partiellement ou en totalité à l'état organique... S'il en est ainsi, les eaux de mer de la

région du Plankton peuvent être entièrement privées d'iode minéral, c'est ce que l'analyse a démontré, mais qu'au-dessous, c'est-à-dire à 300 mètres ou 400 mètres de profondeur, on peut espérer, étant donnée la pauvreté des eaux puisées à ces bas niveaux en organismes vivants, trouver une partie de l'iode à l'état primitif, c'est-à-dire à l'état minéral. L'examen microscopique de l'eau puisée à différentes profondeurs montre qu'au niveau de 780 mètres, au-dessous de la surface, les algues vivantes ont complètement disparu ; on rencontre seulement des débris minéraux, quelques dépouilles d'animaux inférieurs, de rares crustacés microscopiques, infusoires protozoaires et bactéries représentant un poids excessivement faible vis-à-vis des débris qui les accompagnent et *a fortiori* de la masse de l'eau où ils vivent, et si ces derniers assimilent l'iode, ce ne peut être qu'en quantité minime et proportionnelle à leur très faible poids, qui est inférieur pour la matière vivante à $\frac{9}{1000}$ de milligramme par litre d'eau. Dans cette appréciation n'est pas comprise la petite quantité de substance gélatineuse complexe, très iodée, de nature inconnue, qu'arrête le filtre de porcelaine et que l'on a trouvée dans l'eau de mer à toute profondeur, mais moins abondante dans les eaux profondes. Quelle est l'influence de la disparition des êtres microscopiques sur la composition de l'eau de mer, surtout au point de vue de sa teneur en iode et des formes sous lesquelles peut y être contenu cet élément. L'eau examinée a été puisée à la surface, à 880 mètres et à 980 mètres où l'on touchait le fond.

Densité aux diverses profondeurs. — Cette densité a été pure à 4° et sur 250 centimètres cubes à la fois pour permettre une grande précision. On trouva :

	Densité	Poids du litre à 4°
Surface	1,03014	1030,14 gr.
880 m.	1,03104	1031,04 gr.
980 m.	1,03076	1030,76 gr.

Résidu sec. — Il fut pris chaque fois sur 10 centimètres cubes d'eau mesurés à 40° et additionnés de 0,02 gr. de carbonate de soude sec, pour éviter la perte due à la dissociation à chaud du chlorure de magnésium ; la dessiccation fut faite au bain-marie, puis à 105° jusqu'à consistance de poids. On trouva :

	Rendu sec par litre d'eau
Surface	43,40 grammes
880 m.	44,78 »
980 m.	43,41 »

Ces poids sont remarquablement élevés. Le résidu sec par litre d'eau est de 35 grammes à 38,5 gr. pour l'Océan Atlantique, à la surface. Laurent a trouvé, pour l'eau de la Méditerranée, près Marseille, 40,7 gr. L'eau de fond est moins concentrée qu'à 100 mètres au-dessus.

Chlore, brome, iode. — La totalité du chlore, brome, iode, fut dosée par poids, toujours dans un même volume d'eau à 4°. On obtint :

	Chlorobromorodure d'argent par litre	Calcul théorique en sel marin
Surface	0,8579 grammes	34,92 grammes
880 m.	0,8844 »	35,99 »
980 m.	0,8767 »	35,68 »

Ici, comme pour le résidu sec, le poids des halogènes contenus dans l'eau est plus élevé à 880 mètres qu'au-dessus et au-dessous.

Composés iodés. — Pour la recherche des corps iodés, l'eau fut analysée trois jours après son puisement ; elle n'avait qu'entrevu la lumière au moment de son transvasement. Il était important, en effet, d'éviter les modifications que, sous l'influence, les êtres vivants pouvaient lui faire subir. Les matières en suspension, vivantes ou non, furent séparées par le filtre de biscuit de Sèvres en pleine obscurité. On dosa ensuite l'iode sous ses trois formes, comme il a été dit dans une note antérieure.

Surface	Iode retenu par le filtre de biscuit (matière glaireuse, parties insolubles, êtres morts)	0,286 mgr.	2,246 mgr.
	Iode entièrement ou partiellement organique et soluble	1,960 »	
	Iode minérol (iodure etc.)	0,000 »	
880 m.	Iode retenu par le filtre de biscuit (organisé, insoluble, etc.	0,100 mgr.	2,380 mgr.
	Iode entièrement ou partiellement organique et soluble	2,130 »	
	Iode minéral (iodures etc.)	0,150 »	
980 m.	Iode retenu par le filtre de biscuit (organisé, insoluble, etc	0,065 mgr.	2,260 mgr.
	Iode entièrement ou partiellement organique et soluble	1,890 »	
	Iode minéral (iodures etc.)	0,305 »	

L'examen de ces nombres donne lieu aux constatations suivantes :

L'iode *total* est, par litre d'eau, presque constant du haut en bas de la mer, quel que soit le point où l'on puise l'eau.

L'eau de la Méditerranée paraît légèrement plus pauvre en iode total (2,25 mg. par litre) que celle de l'océan (2,40 mg.).

A mesure que l'on monte vers la surface et que les êtres vivants (algues ou protozoaires) s'accumulent dans l'eau de mer, l'iode minéral des profondeurs disparaît : il est de 0,305 mg. par litre, au fond : de 0,150 mg. seulement à 100 mètres au-dessus ; il a totalement disparu à la surface et probablement bien avant d'y arriver, dans les couches du plankton. C'est la confirmation des idées *a priori* qui ont guidé les recherches.

Parallèlement, l'iode organisé, en tout cas celui qui est retenu sur le filtre de biscuit, augmente à mesure qu'on s'élève à partir du fond, comme augmente des êtres vivants qui le fixent de 0,665 mg. par litre d'eau, dans le fond, il passe à 0,100 mg. à 100 mètres plus haut et à 0,286 mg. dans les eaux de la surface.

Au contraire, l'iode dissous à l'état de combinaisons complexes est maximum à 880 mètres, mais varie peu du haut en bas. Les substances auxquelles appartient cet iode, se semblent donc pas provenir principalement des êtres vivants, si nombreux à la surface et si rares à ces profondeurs.

Quelles que soient les transformations subies par l'eau de mer, en raison de l'action des êtres vivants et celles de la lumière, il est intéressant de constater que le taux de l'iode reste à peu près constant dans une même quantité d'eau de mer, quelle que soit la hauteur où on la puise, tandis que les formes sous lesquelles apparaissent les combinaisons iodées se modifient très sensiblement de bas en haut. Enfin, il est tout à fait remarquable d'observer qu'à toute profondeur existe, en proportion plus ou moins variable, mais nullement en rapport avec la masse des êtres vivants qui habitent l'eau de mer, cette matière glaireuse que retient le filtre de porcelaine, matière extrêmement riche en iode, et bien digne d'une étude spéciale.

— M. le Secrétaire perpétuel, parmi les pièces imprimées de la *Correspondance* :

1° Un volume de MM. Bos et Laffargue portant pour titre : « Distribution de l'énergie électrique en Allemagne » ;

2° Un volume de M. Maurice d'Ocagne, intitulé : « Traité de Monographie. Théorie des Abaques. Applications pratiques » ;

3° Une étude sur la flor fossile du bassin houiller d'Héraclée (Asie-Mineure), par M. Zeiller ;

4° Une histoire abrégée de l'Astronomie par M. Ernest Lebond ;

5° Le premier numéro du mois scientifique et industriel, « Revue internationale d'informations ».

— Observations de la Comète Swift (1899 *a*), faites à l'équatorial Brunner (0,16 m.) de l'Observatoire de Lyon, par M. Guillaume.

Le 9, la comète est visible à l'œil nu, comme une étoile de 5,5 à 6e grandeur ; à la lunette, elle présente une nébulosité d'environ 6′ de diamètre, avec condensation centrale et noyau stellaire 9e. Le 15, apparence stellaire de 7e ; nébuleuse de 4′ de diamètre, condensée au centre avec noyau de 9e. Le 30, la comète s'est beaucoup affaiblie ; elle présente une condensation centrale d'apparence stellaire 10e-11e.

— Sur la suppression des essais dans le calcul des orbites paraboliques. Note de M. L Picart.

Dans sa préface aux *Leçons sur la détermination des orbites*, professées par Tisserand, M. Poincaré a indiqué que le calcul des éléments d'une orbite peut être fait sans tâtonnement, l'un d'eux s'obtenant par une équation du premier degré. On peut arriver à un rérultat analogue d'une façon très simple, si l'on admet, avec Laplace, que les observations aient fourni les dérivées du premier et du second ordre de la longitude et de la latitude géocentrique.

— Sur les transformations des droites. Note de M. E. O. Lovett.

— Sur les surfaces de Voss. Note de M. Guichard.

— Les groupes d'ordre 16p, p étant un nombre premier impair. Note de M. Levavasseur.

— Sur le développement d'une branche uniforme de fonction analytique en série de polynomes. Note de M. P. Painlevé.

— Sur deux équations intégrales du second ordre. Note de M. Gourtat.

— Considérations sur les travaux de MM. S. Lie et A. Mayer. Note de M. Saltykow.

— Etincelle globulaire ambulante. Note de M. Stéphane Leduc.

Lorsque deux pointes métalliques très fines, bien polies, en rapport chacune avec l'un des pôles d'une machine électrostatique, reposent perpendiculairement sur la face sensible d'une plaque photographique au gélatino-bromure d'argent, placée sur une feuille métallique, les deux pointes étant à 5 centimètres ou 10 centimètres l'une de l'autre, il se produit une effluve autour de la pointe positive, tandis que, à la pointe négative, il se forme un globule lumineux ; lorsque ce globule a atteint une grosseur suffisante, on le voit se détacher de la pointe, « qui cesse complètement d'être lumineuse », se mettre en route, se déplacer lentement sur la plaque, faire des détours, s'arrêter, puis repartir vers la pointe positive ; lorsqu'il arrive à celle-ci, l'effluve s'éteint, tout phénomène lumineux cesse, et la machine se désamorce comme si ces deux pôles étaient unis par un conducteur.

La vitesse avec laquelle le globule lumineux se déplace est très faible, il met de 1 à 4 minutes pour parcourir la distance de 5 centimètres à 10 centimètres. Parfois, avant d'atteindre la pointe positive, le globule éclate en deux ou plusieurs globules lumineux, qui continuent individuellement leur route vers la pointe positive. En développant la plaque, on y trouve, tracée, la route suivie par le globule, le lieu d'éclatement, les routes des globules résultant de la division, l'effluve autour de la pointe positive ; enfin, si l'on arrête l'expérience avant l'arrivée du globule à la pointe positive, la photographie ne donne la route que jusqu'au point d'arrêt. Le globule semble rendre son trajet conducteur. Si, pendant le voyage du globule, on projette une poudre sur la plaque, du soufre par exemple, le trajet suivi par le globule est marqué par une ligne de petites aigrettes, présentant l'aspect d'un chapelet lumineux. L'expérience réussit sur une plaque voilée par la lumière, laquelle ne communique pas à la couche sensible la conductibilité que le globule lumineux produit sur son trajet. Ce phénomène semble présenter une très grande analogie avec la foudre globulaire.

— Oscillations nerveuses, leur fréquence. Note de M. Charpentier.

Une excitation simple et bien limitée, comme le courant unipolaire bref, amène dans le nerf un état tel que, si l'on fait agir sur lui une seconde excitation semblable un certain temps déterminé après la première, cette seconde excitation reste inefficace. Mais cet état particulier du nerf se transmet au-delà du point excité, avec une certaine vitesse qui a été mesurée et qui est précisément celle de l'influx nerveux lui-même : cet état du nerf se renouvelle périodiquement ; en d'autres termes, l'excitation

crée dans le nerf un état oscillatoire. Les oscillations ainsi produites sont de nature nerveuse. Sont-elles en même temps électriques ? cela est rendu bien probable par la comparaison des mesures faites par Bernstein sur la variation négative des nerfs qui ont démontré que cette variation, qui se produit à la suite de toute excitation nerveuse, durait en moyenne $\frac{6,5}{10,000}$ de seconde avec les déterminations faites sur l'état oscillatoire dont il vient d'être parlé, qui donne pour vitesse moyenne de propagation $\frac{6,7}{10,000}$ de seconde. Si cette identité se confirme, ce sera le premier pas décisif vers la détermination expérimentale de cette idée que l'influx nerveux est réellement de nature électrique.

— Sur la nature et la cause du phénomène des cohéreurs. Note de M. Thomas Thommasina.

Des expériences conduites systématiquement dans le but d'élucider le phénomène des variations de conductibilité des limailles métalliques, et, en général, des poudres des corps conducteurs quelconques, sous l'action des courants induits par les ondes électriques, permettent d'établir les conclusions suivantes : 1° L'augmentation de la conductibilité électrique des limailles est la conséquence de la formation de chaînes rendues conductrices par des adhérences entre grain et grain ; 2° La formation des chaînes dépend de l'orientation de ces corpuscules conducteurs suivant les lignes de force du champ électrique constitué par la différence de potentiel entre les deux électrodes ; 3° Les adhérences conductrices sont la conséquence de l'échauffement des très petits contacts, produit par l'éclatement d'une série d'étincelles.

— Sur la position des points de transformation magnétique des aciers au nickel. Note de M. L. Dumas.

Les travaux de MM. J. Hopkinson, H. Le Chatelier, Ch.-Ed. Guillaume, Osmond, ont déterminé la position des points de transformation magnétique des alliages de fer et de nickel. Lorsque la teneur en nickel est voisine de 25 $^0/_0$, le point de l'échelle des températures où commence à apparaître le magnétisme, pendant le refroidissement, est peu éloigné de 0° : il se relève rapidement, soit que la teneur en nickel diminue (alliages dénommés, par M. Guillaume, irréversibles), soit qu'elle augmente (alliages réversibles). Les aciers ayant la composition suivante : C = 0,6 à 0,8 Mn = 0,5 Ni = 20 à 25 Cr = 2 à 3 $^0/_0$, ne sont pas magnétiques à la température ordinaire, et ne se transforment pas sous l'influence du refroidissement, même après l'immersion dans l'air liquide. Cette constatation a amené l'auteur à entreprendre des recherches. Il a préparé un certain nombre d'échantillons dont il a déterminé l'état magnétique à la température ordinaire + 15°, dans la neige carbonique — 78° C. et pour quelques-uns dans l'air liquide à — 188°. L'étude de ces divers alliages a conduit aux conclusions suivantes :

1° La position du point de transformation magnétique ne dépend pas exclusivement de la teneur en nickel ; dans chaque groupe, les points de transformation sont répartis sur l'échelle des températures entre les limites éloignées de plusieurs centaines de degrés ; 2° Dans chaque groupe, le point de transformation peut être abaissé par des additions de carbone et de manganèse, ce qui permet d'obtenir des aciers non magnétiques à basse température, même avec des teneurs en nickel très faibles ; 3° Certains aciers de teneur en nickel supérieure à 24 $^0/_0$ ont acquis, par le refroidissement, un magnétisme non permanent, c'est-à-dire, qui ne subsiste pas à la température ordinaire (réversibles de M. Guillaume) ; d'autres, faisant partie des mêmes groupes, ont acquis, par le refroidissement, le magnétisme permanent (irréversibles). L'un des échantillons possède même cette propriété remarquable d'être successivement non magnétique à — 115°, magnétique non permanent à — 78°, magnétique permanent à — 188° ; 4° L'influence du carbone est nettement prépondérante ; quelques millièmes de cet élément suffisent pour amener le point de transformation dans le voisinage de 188°, tandis que celui des alliages de fer et de nickel, qui sont, d'ailleurs, toujours un peu carburés, ne descend jamais au-dessous de 0°. Les proportions de manganèse sont assez faibles pour que l'influence de cet élément puisse être considérée comme négligeable, relativement à celles du carbone et du nickel. Le manganèse a été introduit pour favoriser la dissolution du carbone et éviter sa précipitation à l'état de graphite. Le chrome est un dissolvant du carbone plus énergique que le manganèse, il a une action très favorable sur la ductilité à chaud et à froid. C'est ainsi que M. Dumas a été amené à préparer un certain nombre d'échantillons d'acier au nickel contenant des proportions variées de chrome.

L'action du carbone reste prépondérante dans la plupart des échantillons examinés, mais elle paraît nulle lorsque le nickel remplace à peu près complètement le fer.

Par contre le chrome n'abaisse pas le point de transformation des aciers à très faible teneur en nickel, mais il abaisse considérablement celui des aciers au nickel à forte teneur, et notamment celui des aciers au nickel sans fer ou pouvant être considérés comme tels. Le magnétisme acquis par le refroidissement est encore, comme celui des aciers non chromés, soit permanent, soit non-permanent. Quatre échantillons, dont les teneurs en nickel diffèrent notablement, mais qui sont très fortement chromés (5.29-9 87-9.40-9.62 $^0/_0$ de chrome) sont restés non-magnétiques, même dans l'air liquide.

L'abaissement plus considérable du point de transformation a été obtenu par l'action combinée du carbone et du chrome.

— Sur le dosage volumétrique du zinc. Note de M. Pouget.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le dosage volumétrique du zinc : 1° Schaffner précipite le zinc en solution ammoniacale avec une liqueur de sulfure de sodium, on se sert comme indicateur du sesquioxyde de fer mis en suspension dans la liqueur, soit par des essais de toucher sur un papier imprégné d'une solution métallique. 2° Fahlberg précipite le zinc par le ferrocyanure de potassium et emploie comme indicateur une solution d'urane. 3° Schwartz précipite le zinc en solution ammoniacale par le sulfure de sodium, puis décompose le sulfure bien lavé par digestion avec du chlorure ferrique.

Ces différentes méthodes présentent des inconvénients dus les uns à l'emploi de sulfure de sodium, les autres provenant de l'indicateur et des difficultés de lavage du précipité de sulfure de zinc. La méthode suivante est celle indiquée par MM. Rollet et Campredon pour le dosage du soufre. Elle est basée sur la réaction suivante :

$$ZnS + 2\,I = ZnI^2 + S.$$

L'excès d'iode est dosée par l'hyposulfite : il faut éviter *la filtration et le lavage du sulfure de zinc.* On opère de la manière suivante :

$$ZnS + Fe^2Cl^6 = ZnCl^2 + S + 2FeCl^2.$$

A la solution acide de zinc, on ajoute d'abord de l'acétate de sodium (20 centimètres cubes de solution à 10 % pour 0,1 gr. de zinc), puis de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, et enfin un excès d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré (100 centimètres cubes pour 0,1 gr. de zinc). La liqueur ainsi préparée est portée à l'ébullition jusqu'à ce que toute *trace d'hydrogène sulfuré ait disparu complètement* ; ce résultat est généralement atteint après trois quarts d'heure d'ébullition, il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à la prolonger plus longtemps. Après refroidissement, on ajoute au liquide un volume exactement mesuré avec une pipette d'une solution titrée d'iode, le sulfure de zinc se décompose très rapidement pourvu que la quantité d'iode soit suffisante ; au bout de quelque temps, le soufre nage dans la liqueur brune, mais parfaitement limpide. Il n'y a plus qu'à mesurer l'excès d'iode ; on verse avec la burette la solution titrée d'hyposulfite jusqu'à ce que la liqueur ait une teinte jaune très faible ; à ce moment, on sensibilise avec de l'amidon et continue à verser l'hyposulfite jusqu'à disparition de la teinte bleue. Dans les plus mauvaises conditions, l'essai de cette méthode a donné une erreur de moins de 1/100.

— Sur la préparation et les propriétés des arséniures de strontium, de baryum et de lithium. Note de M. Lebeau.

Les arséniures de calcium, de strontium et de baryum ont été préparés par la réduction de leurs arséniates, le charbon à la température du four électrique. (Il faut donc une température aussi élevée pour réduire ces arséniates). Par l'action de l'eau, ces arséniures donnent de l'hydrogène arsénié. Parmi les arséniures alcalins, seul l'arseniure de lithium présente assez de stabilité pour être préparé au four électrique.

— Etude de l'oxyméthylènecyanacétate de méthyle et de quelques-uns de ses homologues. Note de M. G. de Bollemont.

D'après Claisen, les dérivés oxyméthyléniques du type de l'éther oxyméthylène acétylacétique

$$C\begin{cases} \diagup COR \\ = CHOH \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{cases}$$

peuvent être considérés comme de l'acide formique dans lequel l'oxygène est remplacé par un carbone uni à deux groupements négatifs $O = CHOH$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{X}\!\!>C = CHOH$.

Ces composés se comportent en effet sous bien des rapports comme de l'acide formique, ce sont des acides forts, moins basiques, plus forts que l'acide acétique. L'action négative des radicaux X a la plus grande influence sur l'acidité de ces molécules. En substituant au radical COR le radical plus négatif CAz, on devait s'attendre à obtenir des composés plus acides, c'est ce que l'expérience a démontré.

Les dérivés oxyméthylène cyanacétiques s'obtiennent facilement par saponification des éthers éthoxy et méthoxyméthylènecyanacétiques déjà décrits CC. R. t. CXXVIII, p. 1338-1899). Ces composés sont tous légèrement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Les premiers termes cristallisent facilement. Ils distillent dans le vide avec décomposition, et cette décomposition est plus profonde à mesure que l'on s'élève dans la série. Leurs solutions aqueuses, traitées par le perchlorure de fer, donnent une coloration très intense d'un brun orangé. Cette réaction est très sensible. La propriété la plus remarquable de ces dérivés, c'est qu'ils constituent de réels acides monobasiques, plus forte que l'acide acétique pouvant se titrer à l'hélianthine. Ils font effervescence avec les carbonates et déplacent l'acide acétique de ses sels. Traitées par l'ammoniaque, ils donnent les dérivés amidés correspondants ; l'aniline fournit de même des composés anilideéthylènecyanacétiques.

Quand on traite les alcoyloxyméthylènecyanacétates alcooliques de la formule $ROHC = C\begin{cases} CAz \\ COOR^1 \end{cases}$ par de l'eau de baryte, on saponifie, non par le groupe COOR, mais le complexe alcoyloxyméthylénique = CHOR et l'on obtient les sels de baryum des corps $C\begin{cases} \diagup CAz \\ = CHOH \\ \diagdown COOR^1 \end{cases}$ qui, décomposés par l'acide sulfurique étendu, donnent le dérivé axyméthylénique. L'oxyméthylènecyanocétate de méthyle ainsi obtenu est un composé fortement acide volatil fondant à 136°-137° ; c'est un acide monobasique altérable par l'eau, mais à sel de sodium stable, son coefficient d'affinité $K = 1,505$ qui le classe parmi les acides organiques forts. Le sel de baryum est jaune, très peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble à chaud dans l'eau, cristallise en donnant divers hydrates, celui à une molécule d'eau donne à 150° après quelques heures de chauffe le sel anhydre. Le sel de cuivre s'obtient par double décomposition, il est vert, celui d'argent forme des houppes soyeuses, il peut échanger son métal contre un reste carburé d'un dérivé halogéné. L'oxyméthylènecyanacétate d'éthyle est une poudre blanche fusible vers 67°, décomposable par distillation dans le vide en donnant une huile incolore qui cristallise en lamelles constituant également l'oxyméthylènecyanacétate d'éthyle. Le composé amylique n'a été étudié qu'à l'état de sel de baryum et d'argent, l'acide n'a pu être isolé.

— Emploi de la tétrachloroquinone pour la caractérisation et la séparation des acides gras. Note de M. Bouveault.

Les acides gras sont difficiles à caractériser, aussi l'auteur de la présente note a-t-il recherché un corps susceptible de se combiner à des acides ou à leurs dérivés immédiats en donnant un dérivé cristallisé facile à purifier, aisé à décomposer aussi, afin qu'on puisse en régénérer l'acide une fois purifié.

Il a essayé successivement les amides, les anilides, les paratoluides, les phénylhydrazides ; mais aucune de ces combinaisons n'ont donné de résultats satisfaisants. La tétrachloroquinone paraît devoir être un réactif satisfaisant ; chauffée avec un excès de chlorure d'acide au réfrigérant ascendant, elle s'y combine en donnant à la fois un dérivé d'acide et un dérivé monoacide. Les combinaisons diacides ont toujours dans les cas observés été cristallisées ; elles sont très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme ; moins solubles dans le pétrole, très peu solubles à froid dans les alcools méthylique et éthylique qui les dissolvent abondamment à chaud, insolubles dans l'eau. Elles sont très faciles à purifier, et constituent des composés blancs très bien cristallisés, très stables, inaltérables à l'air ; les acides et les alcalis étendus sont sans action sur eux, la potasse alcoolique les dédouble rapidement à chaud ; il est très facile d'en régénérer l'acide. Tous les acides susceptibles de donner des chlorures qui les reproduisent par hydratation se prêtent à ce mode de caractérisation. Cette méthode permet aussi la séparation des acides au moyen des dérivés diacides ; les composés monoacides également cristallisés peuvent servir de moyen de contrôle, ils sont plus solubles dans les alcools que les dérivés diacides, mais moins solublee dans le pétrole.

Il est très important que la tétrachloroquinone employée soit très pure et tout à fait exempte de dérivé trichloré, ce que l'on obtient par une ou deux cristallisations dans l'acide acétique bouillant. On la prépare en réduisant par l'acide sulfureux le chloranile que l'on trouve très pur dans le commerce et qu'on peut préparer facilement en oxydant la paraphénylènediamine commerciale par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium. Le chloranile est mis en suspension dans l'eau que l'on sature par de l'acide sulfureux. Quand la saturation est terminée, on attend 24 heures et l'on recommence, et cela deux ou trois fois ; il faut éviter tout échauffement sous peine de faire en même temps beaucoup d'hydroquinones moins chlorées, ce que l'on n'évite jamais complètement. Les cristaux sont essorés, lavés, épuisés à l'eau pour enlever les hydroquinones moins chlorées, puis, après dessiccation au benzène bouillant, qui dissout le chloranile inaltéré. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser le résidu dans l'acide acétique. Pour obtenir le dérivé diacide, on introduit la tétrachloroquinone avec trois molécules de chlorure d'acide, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et l'on fait bouillir au bain d'huile tout qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Le produit se prend en masse par refroidissement ; on le reprend par un mélange d'eau et d'éther qu'on additionne de soude en excès. La solution éthérée abandonne le dérivé diacide que l'on cristallise aussitôt ; une cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant l'abandonne à l'état de pureté. La solution alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique abandonne le dérivé plus souvent monoacide, à l'état cristallisé. Cette préparation est des plus aisées ; avec deux ou trois grammes d'un acide, elle permet d'obtenir deux substances caractéristiques et en quantité suffisante pour l'analyse.

Le dérivé diacétique connu fond à 145°, le dérivé dipropionique à 160°, le dérivé débutyrique à 137°, celui de l'acide α-diméthylisocrotonique (2-méthyl. 4-bucténoïque) $CH^2 = CH\,\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CO^2H$ fond à 130°-134°, le monoacide fond à 132°.

— Sur la présence, dans l'organisme animal, d'un ferment réduisant les nitrates. Note de MM. E. Gérard et Abelous.

La conclusion à tirer de cette note c'est qu'il existe dans la plupart des organes, quoique en proportion inégale, une substance soluble qui réduit les nitrates. Etant donnés les faits observés, en particulier, sous l'influence de la température, il est vraisemblable que cette substance est de nature diastasique et qu'on a affaire à un ferment soluble réducteur.

— Sur le pouvoir réducteur des urines. Note de M. Hélier.

Les urines sont réductrices c'est une propriété à peine signalée dans les meilleurs traités. Elle a cependant une grande importance pour le physiologiste et le médecin, car elle témoigne des oxydations incomplètes faites dans l'économie. En mesurant ce qui peut encore brûler, on a par cela même la mesure de ce qui a été déjà oxydé. Voici la méthode employée. 10 centimètres cubes d'urine à essayer sont additionnés de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On y laisse tomber, jusqu'à coloration rose persistante, une solution contenant 6,36 cc. de permanganate de potassium par litre et et on lit le nombre n de centimètres cubes employés. Ce nombre serait le pouvoir réducteur de l'urine si la concentration de l'urine était normale. L'auteur appelle *concentration normale* celle d'une urine qui contient 20 grammes d'urée par litre. L'urine étudiée contenant seulement m gr. d'urée par litre, le pouvoir réducteur sera donné par la formule $P = 20 \times \frac{n}{m}$. Ce pouvoir réducteur représente donc un certain nombre de centimètres cubes de permanganate et sa mesure nécessite deux opérations : 1° Un dosage volumétrique ; 2° un dosage d'urine. Les urines de personnes dites *bien portantes* ont un pouvoir réducteur compris entre 12,5 et 15. Au point de vue pathologique, à part les urines diabétiques qui sont fortement réductrices, on trouve dans la tuberculose les nombres 22,2, 20,7, 16,3 dans l'arsenic 17,1, dans le cancer du pylose 20,6, dans la maladie de Basedow 15,4, 18,66. Dans le rhumatisme articulaire aigu ou subaigu on trouve 15,7, 23,4, 23, 22,1. Dans la maladie de Bright, on a trouvé 26, 34,2, dans la colique néphrétique 17,9, dans l'insuffisance aortique 20, 21 ; dans la cirrhose de Laënnec 32 ; dans les urines d'hystériques, après la crise 43,5 ; dans un cas d'insuffisance aortique ou sous l'influence de la théobromine, il s'est produit une diurèse abondante, le pouvoir réducteur est monté à 62,2. Dans deux cas de pleurésie, on a trouvé au contraire 11,8 et 7,5, dans un cas de pneumonie 11,7, dans un cas de surmenage 7,3. Le pouvoir réducteur n'est pas pour chaque maladie caractérisé par un nombre à peu près fixe, ce pouvoir varie avec le degré de la maladie.

— Contribution à l'étude chimique de l'écorce du Rhamnus purshiana (Cascara Sagrada). Note de M. Leprince.

Le Rhamnus purshiana (Cascara-Sagrada) contient de la chrysarobine, de l'acide chrysophanique et de l'émodine. Pour isoler ces corps : on traite l'écorce grossièrement pulvérisée par de l'eau distillée contenant 5 °/₀ d'alcali caustique (soude) et l'on acidule la liqueur obtenue ; on a ainsi un précipité plus ou moins abondant et une liqueur que l'on évapore dans le vide, ou à une faible température, jusqu'à consistance d'extrait sec. On épuise séparément ces deux extraits, aussi secs que possible, par de l'acétone et l'on précipite par une assez grande quantité d'eau, en enlevant avec soin les particules résineuses qui surnagent, puis l'on filtre. On redissout ce précipité dans une nouvelle quantité d'acétone légèrement acidulée, on précipite de nouveau par l'eau et l'on répète ces opérations jusqu'à purification complète. On a finalement un précipité jaune cristallin qui contient surtout les corps ci-dessous. Pour les séparer, on traite : 1° A froid le précipité par une petite quantité d'acide acétique concentré, on précipite la liqueur filtrée par une petite quantité d'eau distillée. Le précipité est dissous dans une petite quantité de benzène bouillant, par refroidissement et l'évaporation, on obtient des lamelles jaune d'or micacées, solubles dans l'alcool surtout à chaud, solubles en jaune dans les alcalis, insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque, solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré, elles fondent à 165-170°, c'est la chrysaroline. On reprend le premier précipité non attaqué par l'acide acétique, par une plus grande quantité d'acide acétique cristallisable et à chaud ; on précipite par une grande quantité d'eau. On purifie par l'alcool à 90°C. ou le benzène. Le produit représente toutes les propriétés de l'acide chrysophonique, fond à 160°-162°C.

Le résidu de cette seconde opération lavé à l'éther, séché et cristallisé dans l'alcool absolu est constitué par de l'émodine PT = 245°-250°C.

— Transformation directe de l'acétamide en éthylamine par hydrogénation. Note de M. Guerbet.

On sait que les pynolidones traitées par l'hydrogène naissent purement de l'action de sodium sur l'alcool amylique bouillant fixent l'hydrogène en donnant une pyrolidine avec élimination d'une molécule d'eau.

Les amides donnent des amines par le même procédé. Aussi l'acétamide produit de l'éthylamine. On dissout 15 grammes d'acétamide bien sec dans 600 centimètres cubes d'alcool amylique privé d'eau par distillation sur de la baryte anhydre.

On ajoute en une seule fois 20 grammes de sodium et l'on porte à l'ébullition que l'on entretient jusqu'à dissolution complète du métal. L'appareil est mis en relation avec un réfrigérant et un récipient contenant de l'acide chlorhydrique. Le produit distillé contient 8,2 de chlorhydrate d'éthylamine et 9,5 de chlorure d'ammonium. Le rendement en éthylamine est de 8/10 du rendement théorique.

— Sur la sécrétion des diastases. Note de M. Diénert.

L'auteur a démontré que les levures ne décomposaient le galactose en alcool et en acide carbonique qu'après s'être acclimatées à ce sucre. La durée de cette acclimatation est variable suivant les levures. On la rend très courte si l'on facilite la multiplication des cellules en présence du galactose, ou encore, pour les levures sécrétant de la mélibiase ou de la lactose, en présence de mélibiase ou de lactose. Le phénomène d'acclimatation des levures basses s'accompagne d'une sécrétion abondante de mélibiase et chez les levures de lactose d'une forte sécrétion de lactase. C'est ce que démontre cette note ; et il en résulte que l'acclimatation d'une levure au galactose augmente la sécrétion de certains diastases qui agissent principalement sur le lactose et le mélibiose, deux corps qui se décomposent en galactose et glucose sous l'influence de ces diastases.

— Sur les particularités de l'éruption du Vésuve. Note de M. Matteucci.

L'éruption qui se poursuit au Vésuve depuis le 3 juillet 1895 a permis de constater certains faits importants. On sait que, à cette date, une série de fentes se sont ouvertes sur toute la hauteur du cône et ont donné onze bouches d'éruption donnant issue à la lave. En 1897, le cratère du Vésuve était circulaire, avec un diamètre de 136 mètres. En février 1898, le diamètre s'était accru et avait atteint 160 mètres ; actuellement, il est de 185 mètres du nord au sud et 180 mètres de l'est à l'ouest ; la profondeur est de 200 mètres. Le système de fentes qui accidentent le flanc du cône se poursuit, un peu au-delà du pied de ce dernier, sur 1600 mètres de longueur, embrassant une hauteur de 400 mètres et une superficie d'environ 500 000 mètres carrés. La hauteur de la coupole de laves est aujourd'hui de 163 mètres et son volume représente 125 millions de mètres cubes. Parmi les produits fumerolles, on constate la présence de l'acide chlorhydrique, de l'anhydride sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride carbonique, du soufre, du gypse, des sulfates et chlorures de fer et de cuivre de l'érythrosidérète, des chlorures, des sulfates de soude et de potasse, du sel ammoniac, de la ténorite, du fer oligiste, du sélémium, du gaz fluorhydrique, en abondance, des acides bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, du bicarbonate (?) de sodium.

— M. Gautier fait observer que l'acide iodhydrique provient de l'iode des roches éruptives et en particulier de tous les granits qu'il a examinés.

— M. Emile Reimer adresse une étude sur le magnétisme terrestre.

Séance du 10 juillet. — M. le secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. William Flower, correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, décédé à Londres le 1er juillet 1899.

— M. Ed. Perrier présente à l'Académie le cinquième fascicule de son *Traité de zoologie*. Ce fascicule est, en réalité, une sorte de préface à l'histoire des vertébrés ; en effet, l'auteur y a exposé l'organisation et le développement de l'*Amphionus* et des Tuniciers.

— Nouvelles recherches sur l'argon et ses combinaisons. Note de M. Berthelot.

Les essais mentionnés dans cette note ont été faits avec de l'argon absolument pur et bien privé d'azote. On a opéré sur un volume de ce gaz compris entre 5 centimètres cubes et 10 centimètres cubes

On doit éviter, dans ces recherches, les tensions trop fortes, les pluies de feu notables, et les échauffements correspondants. La bobine de Rhumkorff, employée pour développer l'effluve, était de 40 centimètres de longueur, avec bouteille de Leyde; elle était alimentée par trois ou six accumulateurs 6,3 volts à 12,6 volts). La distance limite des étincelles extérieures était fixée à 6 millimètres et 8 millimètres.

L'action de l'argon sur les composés organiques de la série grasse essayés (éthylène, éther glycolique, aldéhyde gazeux, acétone, amylène, éther de pétrole, propionitrile, sulfocyanure d'allyle, amylamine), a été nulle; l'argon n'a pas été absorbé. Avec les composés de la série aromatique, les phénomènes sont différents, il y a absorption d'argon (benzine, toluène, cymène, térébenthine, anisol, phénol, benzylal, aniline, sulfocyanure de phényle, benzonitrile). Il se produit un composé particulier, propre à la série benzénique, c'est-à-dire le *phénylmercurargon* doué d'une faible tension et limité dans sa formation à la fois par la tension de vapeur, propre au composé phénylique qui le fournit et par des conditions complexes de stabilité propre et de dissociation. Avec les dérivés cycliques, tels que le furfurol, le thiophène, le pyrrol, la pyridine, les résultats obtenus semblent indiquer la formation moins marquée de composés analogues au dérivé phénylique. Avec le sulfure de carbone il y a production d'un composé solide amorphe de couleur fauve, polymérisé. On ne saurait affirmer que ce composé ne soit pas constitué par un mélange d'un composé défini, avec un excès variable de sulfure polymérisé.

Ce qu'il y a de remarquable dans les faits mis en évidence par ces recherches, c'est la différence qui existe entre les affinités des composés organiques pour l'argon et pour l'azote. Ce dernier se fixe mieux sur les composés gras que sur les composés aromatiques, c'est le contraire qui a lieu pour l'argon. Quelque chose d'analogue semble exister pour les combinaisons comparées de l'azote et de l'argon avec les métaux. Les métaux alcalins absorbent l'azote assez facilement, mais ne réagissent guère sur l'argon, tandis que l'existence de certains métaux, susceptibles de dégager de l'argon (ou de l'hélium) sous l'influence des acides ou de la chaleur seule, paraît établir l'existence réelle de certains composés tels que les *argonures*, dérivés de métaux rares et de catégories spéciales. M. Berthelot admet que ces argonures ont quelque ressemblance avec les antimoniures de zinc et analogues.

— Sur les travaux géographiques et cartographiques exécutés à Madagascar par ordre du général Galliéni, de 1897 à 1899, par M. Grandidier.

« Le général Galliéni, qui vient de rentrer en France après avoir exercé pendant trente-deux mois les hautes fonctions de gouverneur général de Madagascar, ne s'est pas seulement occupé de purifier et d'organiser notre nouvelle colonie, qu'il a trouvée en plein état d'anarchie et de rébellion et où, en peu de temps, par une ferme et intelligente administration, il a obtenu des résultats vraiment extraordinaires. Tout le monde sait qu'au début de sa brillante carrière, il a été l'un des premiers explorateurs du Soudan occidental et que son long séjour à Ségou-Sikoro a été aussi utile à la Géographie et à l'Ethnographie qu'à l'expansion de notre influence. Convaincu plus que jamais, après ses longues campagnes dans nos colonies africaines et asiatiques, que la science seule peut utilement ouvrir la voie aux entreprises coloniales, dès son arrivée à Madagascar, il a de suite organisé l'exploration méthodique et raisonnée des diverses provinces, de manière à nous les faire connaître à tous les points de vue et à nous renseigner aussi complètement et aussi vite que possible sur leurs ressources. Le 1er novembre 1896, il a réorganisé sur de nouvelles bases, avec l'aide de son chef d'Etat-Major, le lieutenant-colonel Gérard, le service géographique de Madagascar, qui est chargé, tout à la fois, de la triangulation de la grande Ile et de l'établissement de sa carte définitive, ainsi que des reproductions photographiques et des gravures ou lithographies utiles pour faire connaître notre nouvelle colonie sous ses divers aspects ethnographique, botanique, agricole, minier; il est dirigé par le capitaine Mérienne-Lucas, qui a dressé de nombreuses cartes envoyées, par le général Galliéni, à l'Institut. Les travaux de triangulation ont été menés avec succès par les R.-P. Collin et Roblet, et par les officiers géodésiens, les capitaines Bourgeois, Peyronef, de Thuy, Lefort, Gros, Durand, Dumézil, Lallemand, Maire, Vallet, Prévost, Hellot, les lieutenants Maritz, Rocheron, de Coindet, de Pieriebourg, Gaudaire, Boucabeille et Duruy. Les résultats géographiques, ethnographiques, météorologiques, zoologiques, botaniques, géologiques, agricoles, etc., obtenus sont consignés sous le nom de Notes, Reconnaissances et Explorations, dont il a paru deux volumes en 1897 et deux en 1898, formant un ouvrage de plus de 1 600 pages, avec 100 cartes exécutées à Madagascar même. *Le Guide de l'immigrant à Madagascar* (3 vol. in-8, avec atlas de 24 cartes), qui donne une description très détaillée de l'île sous tous les rapports (histoire, géographie, organisation, industrie et commerce, culture, colonisation, voies de communication, hygiène, législation), jette aussi une vive lumière sur les productions naturelles et les ressources de notre colonie et témoigne de l'énorme travail accompli en deux ans et demi dans notre colonie sous la féconde et intelligente direction du général Galliéni. L'œuvre scientifique, qui ouvre très heureusement la voie à la colonisation à Madagascar, est d'autant plus remarquable que ceux qui y ont collaboré, avec un zèle et une persévérance très dignes d'éloges, ont eu à lutter contre les plus grandes difficultés, exposés à tous les hasards de la guerre et aux rigueurs d'un climat extrêmement dur et malsain.

— Sur les acides dialcoylbenzoylbenzoïques et dialcoylbenzylbenzoïques. Note de MM. Haller et Umbgrove.

Dans une série de notes (C. R., XX, CXIX, CXXVI), MM. Haller et Guyot ont étudié les acides dialcoylbenzoylbenzoïques et dialcoylbenzylbenzoïques, et ont montré que ces produits peuvent se transformer en dialcoylamidoanthraquinones. Les dérivés tétrachlorés correspondants prennent naissance qui dans les mêmes conditions, présentent, dans leur ensemble, la même allure, tout en se comportant différemment vis-à-vis de certains agents chimiques.

Acide diméthylamidobenzoylbenzoïque tétrachloré.

A un mélange de 100 grammes de chlorure d'aluminium pulvérisé et de 100 grammes de diméthyla-

niline dans 300 centimètres cubes de sulfure de carbone, on ajoute 40 grammes d'anhydride tétrachlorophthalique. Quand la réaction est terminée, on chasse le sulfure de carbone et l'on traite l'huile brune, qui reste, par de l'acide sulfurique dilué (50 grammes d'acide par litre d'eau). L'acide tétrachloré se sépare sous la forme d'une masse jaune, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans une solution de carbonate de sodium. On décolore la liqueur au charbon animal, on sursature par de l'acide sulfurique, et l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Écailles jaunes fondant à 211°. Ne fournit pas de dérivé nitré par le mélange sulfo-nitrique. Quand on cherche à condenser cet acide avec la diméthylaniline en présence de l'anhydride acétique dans le but d'obtenir la diméthylaniline phtaléine tétrachlorée, on obtient un anhydride en petites écailles incolores, fusibles à 196°, peu solubles dans l'alcool : c'est l'anhydride acétyldiméthylamidobenzoylbenzoïque tétrachloré. On ne réussit pas à éthérifier l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque tétrachloré par le procédé ordinaire. Pour obtenir l'éther méthylique, par exemple, on traite l'anhydride acétyldiméthylamidobenzoylbenzoïque par le méthylate de sodium; il se sépare de l'acétate de sodium et on isole l'éther méthylique qui se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 167°.

Quand on réduit l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque tétrachloré par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide diméthylamidobenzylbenzoïque tétrachloré en fines aiguilles blanches, fusibles à 215°, très soluble dans l'alcool.

On obtient le dérivé diéthylé et l'anhydride acétylé qui lui correspond d'une manière analogue à celle qui a servi à préparer le dérivé diméthylé. Les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques tétrachlorés s'obtiennent donc dans les mêmes conditions que les acides dialcoylamidobenzoylbenzoïques non chlorés. Ils diffèrent de ces derniers en ce qu'ils ne sont pas susceptibles d'être éthérifiés directement par la méthode ordinaire et qu'ils ne fournissent pas de dialcoylanilinephtaléines quand on essaye de les condenser avec les dialcoylanilines par l'intermédiaire de l'anhydride acétique ; il se forme, dans ces conditions, des anhydrides mixtes acétyldialcoylbenzoylbenzoïques tétrachlorés. Ces anhydrides, traités par les alcoolates alcalins, donnent naissance aux éthers.

— Sur le développement des fonctions analytiques de plusieurs variables. Note de M. P. Painlevé.

— Contribution à la théorie des instruments de musique à embouchure. Note de M. Larroque.

— Sur l'emploi des cryohydrates. Note de M. A. Ponsot.

On connaît la propriété des mélanges cryohydratiques de se solidifier progressivement par refroidissement à température constante. A cause de cette propriété, ces mélanges peuvent être employés dans des recherches de précision, calorimétriques, cryoscopiques, thermométriques, etc. Il résulte des recherches consignées dans la présente note, qu'un même sel peut donner un bain cryohydratique dont la composition, comme la température, dépend du degré d'impureté de ce sel. De plus, tandis qu'on peut obtenir une constance de température remarquable avec le sel pur, avec le sel impur on observe, pendant la solidification, une variation de température plus ou moins grande, encore en rapport avec les impuretés du sel. Cette variation dépend aussi de la fraction de la solution solidifiée pendant l'expérience et, par suite, de la vitesse de refroidissement, qu'on peut régler, d'ailleurs. La nature des impuretés doit avoir une grande influence. Lorsqu'un bain cryohydratique de sel pur se trouve dans un vase au contact direct d'un réfrigérant, la température de la partie liquide de ce bain n'est pas toujours indépendante de celle du réfrigérant, ni même de l'agitation. Cela est dû, en grande partie, à ce que la vitesse de solidification du sel ne s'accroît pas autant que celle de la glace dans le refroidissement : par suite, le bain devient de plus en plus concentré. Mais cette influence tombe en grande partie et décroît ensuite très vite lorsqu'il se forme une gaine de masse cryohydratique solide enveloppant le bain, et que cette gaine augmente d'épaisseur.

— Action du bioxyde d'azote sur les sels de protoxyde de chrome. Note de M. Chesneau.

Les sels chromeux en dissolution absorbent le bioxyde d'azote comme les sels ferreux, mais en donnant une seule combinaison contenant 1 molécule d'AzO pour 3 molécules de sel. Cette combinaison se décompose d'elle-même rapidement, surtout à chaud ou en présence d'acides, mais sans aucun dégagement gazeux, à l'inverse des composés similaires du fer, l'azote du bioxyde se transformant en hydroxylamine ou en ammoniaque, et son oxyde se fixant sur le sel chromeux.

— Sur les sulfoantimonites métalliques. Note de M. Pouget.

Dans une précédente communication (C. R., t. CXXIV, p. 1518), l'auteur a démontré que l'action de l'azotate d'argent sur les solutions de sulfoantimonite normal de potassium pouvait donner naissance aux deux composés SbS^3Ag^3 et SbS^3Ag^2K. Les sels de zinc, de magnésie, de plomb donnent des résultats semblables. Dans aucun cas il n'a pu être préparé un sel monométallique SbS^3MK^2. La double décomposition est quelquefois accompagnée d'une réduction, comme cela a lieu avec les sels de cuivre et de mercure. Les solutions d'orthosulfoantimonite de sodium et de lithium fournissent des résultats semblables.

— Action de la phénylhydrazine sur les bromures, chlorures et iodures alcooliques. Note de M. Allain-Le Canu.

MM. Genvresse et Bourcet ont étudié l'action de la phénylhydrazine sur les iodures de méthyle et d'éthyle (C. R., t. CXXVIII, p. 564). Les bromures et chlorures alcooliques supérieurs se conduiront-ils différemment des iodures de méthyle et d'éthyle ?

Dans une solution éthérée de phénylhydrazine, refroidie par un mélange de glace et de sel, on verse peu à peu, et en agitant avec une baguette, du bromure d'éthyle exempt d'acide bromhydrique (une demi-molécule de bromure pour une de phénylhydrazine. Au bout de 24 heures, on obtient une masse cristalline qu'on essore à la trompe, lave à l'éther, puis dissout dans l'alcool absolu. La solution alcoolique refroidie à — 15° C. cristallise en partie, Le corps ainsi obtenu est un bromhydrate basique de phénylhydrazine perdant à 100° 1 molécule de phénylhydrazine lorsqu'on le chauffe longtemps : son point de fusion est 195°. En opérant en solution alcoolique, on obtient du bromhydrate de phénylhydrazine. Le chlorure d'éthyle se comporte comme le bromure. Les iodures propylique et butylique

normaux se comportent, vis-à-vis de la phénylhydrazine, d'une manière un peu différente des iodures de méthyle et d'éthyle; ils ne donnent pas le composé $C^6H^5Az^2H^2.C^3H^7)^2I$ et $C^6H^5Az^2H^3(C^4H^9)^2I$, mais ils donnent les composés $(C^6H^5AzH\text{-}AzH^2)^2C^3H^7I$ et $(C^6H^5AzH\text{-}AzH^2)^2C^4H^9I$, le premier cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 122°.

— Sur les aminocampholènes. Note de MM. Blaise et Blanc.

La formule de constitution du camphre proposée par M. Bouveault établit, entre les acides isolauronolique et β-campholénique, la relation :

```
CH³   CH³                        CH³   CH³
  \   /                            \   /
    C        CH³                     C        CH³
   / \      /                       / \      /
CH²    C                         CH²    C
|      ||                        |      ||
CH²————C — CO²H                  CH²————C — CH²CO²H
```

La constitution de l'acide isolauronolique semble établie avec certitude, alors que celle de l'acide β-campholénique est encore douteuse; il était intéressant de vérifier la relation précédente. Le nitrite isolauronolique donne, par réduction, l'aminodihydrocampholène; ce dernier, traité par l'hypobromite de sodium, doit donner de la β-campholénamide et se transformer par hydrogénation en une base identique à celle dérivée du nitrile isolauronolique. La β-campholénamide, traitée par l'hypobromite de soude, donne du β-aminocampholène qui est une base liquide, incolore bouillant à 185°. Sa densité est de 0,8778 à + 15°, son indice de réfraction $n_D = 1,4770$, sa réfraction moléculaire $N_D = 44,83$, théorie = 45,23.

Son chlorhydrate fond à 194-195, son chloroplatinate au-dessus de 200°, son picrate à 228-229°, l'oxamide à 111-112°, l'urée à 108-109°. L'α-campholénamide traitée par l'hypobromite de sodium donne une base bouillant aussi à 185°. D = 0,8795, $n_D = 1,4797$, $N_D = 44,88$, chlorhydrate fusible à 253, picrate à 219, oxamide à 131°, urée à 119-120°. L'acide iodhydrique à 127° agit sur l'α-aminocampholène en donnant de l'iodure d'ammonium et un carbure probablement identique au campholène. On n'a pas pu, jusqu'ici, hydrogéner les aminocampholènes.

— Contribution à l'étude d'une oxyptomaïne. Note de M. Œchsner de Coninck.

L'auteur a fait connaître (C. R., séance du 28 février 1898) une oxyptomaïne obtenue par l'action de l'eau oxygénée sur une ptomaïne pyridique. Cette oxyptomaïne fournit des sels simples et doubles qui se rapprochent des sels similaires des ptomaïnes pyridiques en ce qu'ils sont stables en présence d'eau froide et qui en diffèrent en ce qu'il sont, non pas modifiés, mais décomposés par l'eau tiède ou par l'eau bouillante.

— Nouveau mode de dosage acidimétrique des alcaloïdes. Note de M. Elie Falières.

On opère de la façon suivante ; On fait une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal en dissolvant 10 grammes de sulfate de cuivre dans un demi-litre d'eau environ; on ajoute alors de l'ammoniaque en agitant jusqu'à ce que le précipité, qui se forme tout d'abord, soit presque complètement dissous ; on complète avec de l'eau le volume de 1 000 centimètres cubes; on filtre, et l'on titre par rapport à de l'acide sulfurique déci-normal. Dans un vase cylindrique étroit, on introduit 10 centimètres cubes d'alcaloïde avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$; on dispose le vase sur fond noir et, après dissolution, on verse la liqueur d'épreuve jusqu'à formation d'un louche persistant. Le volume de solution d'oxyde de cuivre ammoniacal qui est consommé représente seulement l'acide libre. Ce nombre, soustrait de 20 centimètres cubes, exprime l'acide combiné à l'alcaloïde et, par suite, le poids même de l'alcaloïde.

— Sur le benzoylfurfurone. Note de M. Marquis.

Cette cétone a été obtenue en faisant réagir le chlorure de pyromucyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. C'est un corps visqueux, non solidifiable à — 15°, d'une faible odeur agréable. Point d'ébullition, 185° sous 43 millimètres, D = 1,183 à 19°. Oxydée par le permanganate, elle donne de l'acide benzoïque et un autre acide : F = 53°. Oxime fusible à 133°.

Avec l'anhydride acétique, on obtient deux dérivés acétylés dont l'un fond à 68° et l'autre à 109°. L'oxime réduite donne une base bouillant à 167-168° sous 43-44 millimètres et donnant un dérivé acétylé fusible à 127°.

— Les égols, nouveaux antiseptiques généraux. Note de M. Gautrelet.

Sous le nom d'*égols*, l'auteur désigne les sels de mercure et de potassium de dérivés nitrosulfonés du phénol. Ce sont des corps pulvérulents rouge-brun, solubles dans l'eau, susceptibles de cristalliser de leurs solutions hydro-alcooliques diluées.

— Sur le rôle de la chaleur dans le fonctionnement du muscle. Note de M. Raphael Dubois.

Dans les limites normales, la chaleur constitue une condition physique de milieu favorable au développement de la puissance de travail du muscle.

— Nouvelles observations sur l'échidnase. Note de M. Phisalix.

Aux causes extérieures de destruction du venin (oxygène, lumière, chaleur, électricité), il faut joindre une cause intérieure due à la présence, dans le venin des Vipéridées, d'un ferment spécial, l'échidnase, dont le mode de formation est indépendant de celui des autres principes actifs et qui constitue, à lui seul, un caractère différentiel des plus importants.

— Cultures du *nectria*, parasite des chancres des arbres. Analogies de ces cultures avec celles du champignon, parasite du cancer humain. Note de M. Bra.

— Sur l'absence de régénération des membres postérieurs chez les Orthoptères sauteurs, et ses causes probables. Note de M. Bordage.

— Sur les affinités des *Microsporum*. Note de MM. Matruchot et Dassonville.

— Sur la cicatrisation du système fasciculaire et celle de l'appareil sécréteur lors de la chute des feuilles. Note de M. Tison.

— Ecarts barométriques sur le méridien du soleil aux jours successifs de la révolution synodique. Note de M. A. Poincaré.

— Sur les ascensions dans l'atmosphère d'enregistreurs météorologiques portés par des cerfs-volants. Note de M. Teisserenc de Bort.

L'emploi des cerfs-volants pour porter des appareils enregistreurs au sein de l'atmosphère tout à fait libre a été, depuis quelques années, préconisé avec succès par les savants des Etats-Unis. Des sondages faits, à Trappes, pendant plus de cent journées, mettent bien en évidence le caractère différent de la décroissance de la température dans les zones de hautes pressions et dans les aires de basses pressions. Dans les premières, dès qu'on s'est élevé à quelques centaines de mètres du sol, on voit la décroissance de la température se ralentir, et souvent on constate des inversions de température; dans les secondes, au contraire, la décroissance est rapide et atteint la valeur indiquée par la détente adiabatique de l'air plus ou moins humide, suivant les cas. Quant au régime des vents, les ascensions montrent : 1° que, par temps clair et fortes pressions, la vitesse du vent décroît, généralement, à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol jusqu'à une altitude qui varie entre 1 500 et 3 000 m.; 2° Au contraire, par temps couvert et basses pressions, le vent augmente sensiblement avec la hauteur, particulièrement au voisinage des nuages inférieurs.

— M. Oliviero adresse, de Moncalieri, une note relative à un mémoire d'Astronomie, précédemment communiqué par lui à l'Académie.

Séance du 17 juillet. — Sur les combinaisons du sulfure de carbone avec l'hydrogène et l'azote. Note de M. Berthelot.

Voici quelques expériences relatives aux combinaisons du sulfure de carbone effectuées sous l'influence de l'effluve électrique.

Hydrogène. — 1° Hydrogène, 100 volumes + sulfure de carbone gazeux 70 volumes. Courant agissant sur la bobine, 12,6 volts, 21°. Pression barométrique voisine de 750 millimètres. Cinq heures d'action. Le sulfure de carbone a disparu entièrement, soit 70 volumes, le volume d'hydrogène absorbé étant 36 volumes. Rapport 2 : 1,03;

2° Hydrogène, 100 volumes + CS^2 gazeux, 68 volumes, 25 volts, 24°. Une heure. Tout le sulfure a disparu. Le volume d'hydrogène absorbé était 34,3 vol., soit 2 : 1,01;

3° Le même rapport sensiblement a été observé avec un mélange de 100 volumes H^2 + 81 volumes argon + 133 volumes CS^2 gaz, 12,6 volts, 21°. Gaz disparus : CS^2 = 77 volumes, H^2 = 38 volumes, argon = 2 volumes.

Si l'on abaisse la tension du courant jusqu'au terme voisin de celui où il cesserait d'actionner la bobine d'induction, l'hydrogène est également absorbé; mais la proportion de sulfure condensé augmente : 100 volumes H^2 + 73 volumes CS^2 gaz à 24°, 4,2 volts, seize heures. Gaz disparus : CS^2 = 28 volumes; H^2 = 6 volumes.

Dans les conditions des expériences précédentes, il se forme un produit résineux, solide, jaune, doué d'une odeur de mercaptan. Ce produit est insoluble dans l'éther. Le sulfure de carbone le dissout en petite quantité. La potasse concentrée l'attaque à froid, sans le dissoudre entièrement; la liqueur obtenue noircit faiblement le papier d'acétate de plomb et donne naissance, par addition d'acide chlorhydrique en excès, à un léger dégagement d'hydrogène sulfuré.

D'après ces observations, la réaction de l'effluve sur un mélange d'hydrogène et de sulfure de carbone produit un composé répondant à la formule $C^2H^2S^4$; ce qui représenterait un acide oxalique persulfuré, soit plutôt un persulfure dérivé de l'aldéhyde glycolique. Pour une tension électrique suffisante, ce composé se forme seul. Mais si la tension est trop faible, la polymérisation du sulfure de carbone se poursuit plus rapidement que sa combinaison avec l'hydrogène.

Azote. — La polymérisation du sulfure marcherait plus vite que sa combinaison avec l'azote quand on accroît la tension du courant. Ceci demande de nouvelles recherches.

Argon. — On observe les mêmes résultats que pour l'azote.

Avec l'oxygène, c'est le contraire qui a lieu, la combinaison devenant d'autant plus grande que le courant est plus intense.

Oxyde de carbone. — CO, 100 volumes + CS^2, 68 volumes, 23°, 6,3 volts, dix heures. Il reste seulement 3,5 vol. d'oxyde de carbone sans acide carbonique.

La matière condensée est un mélange des produits propres de condensation du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone, composés condensables séparément par l'effluve. Cependant, l'oxyde de carbone, traité seul, donne de l'acide carbonique. Le mélange obtenu, traité par l'eau, s'y dissout en partie. La liqueur filtrée offre une réaction acide et elle contient un acide oxysulfuré, que l'acide azotique oxyde à l'ébullition, en produisant l'acide sulfurique. Il résulte de ce fait que, sous l'influence de l'effluve, l'oxyde de carbone et le sulfure ont exercé une certaine action réciproque.

— Remarques sur la combinaison de l'azote avec l'oxygène. Note de M. Berthelot.

En cherchant à purifier de l'argon impur, M. Berthelot l'a soumis à l'action d'un courant électrique en présence d'oxygène. Il se produit des vapeurs nitreuses, que l'on absorbe par la potasse. Or, quand l'absorption a cessé, par suite de l'absorption totale de l'azote, en mesurant la proportion d'oxygène restant mélangé à l'argon, on constate que cette proportion est fort inférieure à celle qui répond au peroxyde d'azote. Dans une première expérience, le rapport entre l'azote et l'oxygène combinés a été trouvé le suivant :

$$\frac{Az}{O} = 1,65 \text{ et dans une seconde expérience } \frac{Az}{O} = 1,84.$$

Or, d'après ce dernier rapport, les acides azoteux et azotique, ou plus exactement l'azotite et l'azotate de potasse, auraient dû prendre naissance à équivalents égaux :

$$2AzO^2 + 2KOH = AzO^2K + AzO^3K + H^2O.$$

Il paraît résulter de ce fait que, dans le cas qui nous occupe, l'acide azoteux gazeux se forme tout d'abord, même en présence d'un excès d'oxygène et qu'il ne se transforme en peroxyde que par une action plus lente, assez lente même pour que le gaz azoteux, à très faible tension, ait le temps de se diffuser à travers une colonne gazeuse, longue de 0,10 m. à 0,15 m. et d'atteindre la potasse, qui le fixe sous forme d'azotite, avant que l'oxygène en excès, contenu dans cette colonne, l'ait changé en peroxyde d'azote.

— Cultures dérobées d'automne. Leur efficacité comme engrais verts. Note de M. P. P. Dehérain.

La réussite des cultures dérobées est étroitement liée à l'abondance de la pluie pendant les mois d'août et de septembre. S'ils sont absolument secs, comme cela a eu lieu en 1895, la culture avorte. Cependant, dans les conditions ordinaires, il est à remarquer qu'on obtient un poids d'engrais vert d'une valeur supérieure à la dépense qu'occasionne l'achat de la semence.

Voici des résultats obtenus avec différentes espèces de pommes de terre.

Culture des pommes de terre au champ d'expériences de Grignon en 1898. — Tous les nombres sont rapportés a l'hectare. — Fumure uniforme : 30 tonnes de fumier

Variétés plantées	Poids de vesce enfouie	de l'azote contenue dans la vesce	du fumier de ferme correspondant	de tubercules recueillis en quintaux métrique
Professeur Mœrcker	11500 kilog. 8200 »	134 kilog. 100 »	26800 kilog. 20000 »	302 kilog. 263 »
Docteur Lucius	15000 » 9100 »	163 » 108 »	32000 » 21600 »	318 » 250 »
Richter, semenceau Grignon	14100 » 8300 »	141 » 95 »	28600 » 19000 »	288 » 221 »
Richter, semenceau Vilmorin	8200 » 1920 »	100 » 28 »	20000 » 5760 »	308 » 250 »
Variété Poulet	12800 » 8600 »	150 » 100 »	30000 » 20000 »	208 » 163 »
Géante bleue	6900 » 9600 »	79,8 » 110 »	15960 » 22000 »	74 » 173 »

On voit quel supplément considérable de fumure apportent les cultures dérobées : la fumure de 30 tonnes de fumier distribuée partout est parfois doublée ; on voit, en outre, que toujours les poids des tubercules récoltés s'élèvent ou s'abaissent avec ceux de la vesce enfouie. En restreignant la comparaison aux variétés pour lesquelles elle est légitime, on trouve qu'un surcroît d'une tonne de vesce enfouie détermine une augmentation de tubercules à l'hectare de :

Pour Mœrcker	1,18 tonne
Pour Lucius	1,13 »
Pour Richter semenceau Grignon	1,15 »
Pour Poulet	0,36 »

Si, de plus, on se rappelle qu'une tonne de pommes de terre renferme 3 kilogrammes d'azote, tandis qu'en 1897 une tonne de vesce, prise au moment de l'enfouissage, en renfermait 10, on reconnaîtra que l'action fertilisante de l'engrais vert n'est pas épuisée par cette première récolte, et qu'au contraire le sol se trouve enrichi d'une quantité notable d'azote prélevé sur l'atmosphère. La culture de la betterave donne des résultats analogues.

— M. le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la *Correspondance*, un nouveau volume publié par l'*Association française pour l'avancement des sciences*, 27ᵉ session, tenue à Nantes, en 1898, 11ᵉ partie.

— M. Lœvy présente à l'Académie deux photographies lunaires qui lui sont adressées par Weineck, directeur de l'Observatoire de Prague.

— Sur les transformations des droites. Note de M. E. O. Lovett.

— Sur la théorie générale des congruences de cercles et des sphères. Note de M. Guichard.

— Sur les formules de Mossotti-Clausius et de Betti relatives à la polarisation des diélectiques. Note de M. Beaulard.

La théorie mathématique de l'induction magnétique a été établie par Poisson, en considérant un milieu magnétique comme constitué par l'assemblage d'un grand nombre de corpuscules sphériques, de perméabilité infiniment grande, disséminés dans un milieu non magnétique.

Mossotti a transporté les idées de Poisson dans la polarisation des diélectiques. Clausius, d'autre part, est arrivé à une relation identique à celle de Poisson. Les recherches expérimentales qui font l'objet de la présente note montrent que les formules de Poisson et de Betti conduisent à peu près aux mêmes nombres et concordent également bien avec les résultats de l'expérience pour la constante dié-

lectique de deux lames constituées par un mélange, aussi homogène que possible, de limaille de cuivre et de paraffine.

— Les gaz raréfiés possèdent-ils la conductibilité électrolytique ? Note de M. Bouty.

Le vide de Crookes, tel qu'on le produit dans les tubes de ce nom, est absolument dénué de conductivité, même quand les armatures du condensateur ne sont distantes que de 3 centimètres et que l'on introduit entre elles une différence de potentiel de 2000 volts. Les tubes de Geissler se conduisent comme des ballons pleins d'air à la pression atmosphérique, ce qui exclut toute idée d'une conductivité électrolytique du gaz.

— Sur les variations temporaires et résiduelles des aciers au nickel réversibles. Note de M. Ch. Ed. Guillaume.

Cette note a pour but l'étude des changements temporaires ou permanents des aciers au nickel. Une barre d'alliage tend à toute température vers un état définitif, auquel elle arrive par un allongement ou une contraction, suivant que la température est atteinte en descendant ou en montant. Toutefois, l'état définitif, à une température déterminée, n'est toujours le même que si les changements de la température procèdent par étapes suffisamment rapprochées. Ainsi, une barre amenée directement de la température de la forge à celle du laboratoire n'arrive jamais à l'état où l'amène une série de recuits complets échelonnés, par exemple, de 20 en 20° depuis 100°. La vitesse initiale de transformation est d'autant plus grande que la température est plus élevée, et l'écart entre l'état actuel et celui vers lequel on tend plus considérable. Elle est beaucoup plus forte à température ascendante qu'à température descendante. Ainsi, à la température de 100° C., la vitesse d'allongement d'une règle de 1 mètre forgée est de 4μ par heure; après une exposition prolongée aux températures ordinaires, sa vitesse de contraction est de 0μ,8 à 0μ,9 par minute. A 15°, l'allongement est de 0μ,07 à 0μ,08 par jour après le forgeage, et de 0μ,03 par jour après un recuit à 40°.

L'étude des changements d'une barre ayant subi la série rationnelle des recuits entre 100° et 40° montre que dans la première année la barre s'est allongée de 6μ,5 par mètre environ, tandis que dans la seconde année, la variation a été réduite à 1μ,5. Les barres étirées se comportent d'une façon particulière. On peut observer dans la même barre trois variations distinctes d'amplitudes et de durées différentes, dont les deux premières sont semblables à celles que l'on constate dans les barres forgées, mais dont la troisième est propre aux barres étirées. Cette dernière variation est caractérisée par ce fait qu'une barre étirée, conservée d'abord pendant longtemps à la température du laboratoire, puis amenée à 100° C., se raccourcit pendant un temps qui peut dépasser une demi-heure, puis s'allonge pendant quelques heures et se raccourcit enfin pendant plus de 100 heures. Elle a été observée aussi dans les barres en nickel pur et dans les aciers au nickel qui ne subissent les autres variations que d'une façon inappréciable. La propriété caractéristique de cette variation est d'être annulée à toute température par un recuit à une température supérieure, tandis qu'il n'en est pas de même des changements propres aux aciers, au nickel, de la catégorie peu dilatable. Ces deux ordres de variations ont donc une origine distincte.

— Sur l'acétate chromique. Note de M. Recoura.

Dans des mémoires antérieurs, l'auteur a démontré que les sels de chrome peuvent exister sous deux états isomériques insolubles à l'état solide, la forme violette et la forme verte. La première répond à un sel métallique ordinaire; La seconde représente un composé anormal, en ce sens que, soit une partie, soit la totalité de l'acide du composé, est dissimulée à ses réactifs ordinaires, c'est-à-dire n'est pas susceptible de faire la double décomposition avec eux.

L'acétate chromique présente aussi des états isomériques, ce sel offre un intérêt particulier à un double point de vue. En premier lieu, l'acétate chromique présente quatre formes isomériques au lieu de deux, comme les autres sels. En second lieu, tandis que pour les sels précédents, la forme stable en solution est le sel normal, pour l'acétate, les formes stables sont celles qui ne sont pas de véritables sels et, par suite, l'étude de l'action des réactifs sur ces composés peut se faire dans des conditions beaucoup plus favorables.

L'acétate chromique normal s'obtient par double décomposition entre le sulfate de chrome et l'acétate de baryum : sa solution est verte, et sa composition répond à la formule $Cr(C^2H^3O^2)^3 5H^2O$. C'est le sel normal, il fait la double décomposition complète, soit avec les alcalis, soit avec les acides forts ; ce que ne font pas les autres variétés d'acétate. On l'obtient encore en dissolvant l'hydrate chromique, récemment précipité, dans une quantité équivalente d'acide acétique. La dissolution de ce sel est très instable, elle passe peu à peu au violet. Une seconde transformation, beaucoup plus lente, s'établit à son tour ; elle se manifeste par un changement de la teinte violette ; cette deuxième phase dure environ une dizaine de jours. Une troisième phase de transformation, encore beaucoup plus lente, s'établit alors et la liqueur violette se change très lentement en une liqueur verte ; cette dernière phase dure environ un an. Dès que la liqueur est devenue verte, c'est-à-dire au bout de quelques heures, elle se différencie profondément de la liqueur violette, en ce que les alcalis n'en précipitent pas l'hydrate chromique. Il en est de même pour l'acide acétique qui n'est pas entièrement déplacé de la combinaison.

— Sur la prévention et la guérison de l'épilepsie toxique par l'injection de substance nerveuse normale. Note de MM. Babès et Bacoucea.

— Sur la présence, dans l'organisme animal, d'un ferment soluble réducteur. Pouvoir réducteur des extraits d'organes. Note de MM. Abelous et E. Gérard.

Dans une communication précédente, il a été démontré qu'il existait, dans certains organismes, un ferment réduisant les nitrates en nitrites. Cette recherche a été étendue aux reins qui ont présenté les mêmes propriétés. L'agent de réduction est un ferment qu'on peut obtenir sous forme d'extrait glycériné. Les antiseptiques n'empêchent pas son action qui est fonction de la température. L'hydrogène augmente son activité que l'acide carbonique diminue ; les alcalis ont une influence favorable sur son pouvoir réducteur; la filtration à travers une porcelaine dégourdie enlève toute activité aux extraits glycérinés.

— Sur le parablaste et l'endoderme vitellin du blastoderme de la poule. Note de M. Etienne Rabaud.

- Régénération tarsienne et régénération des membres des deux paires antérieures chez les Orthoptères. Note de M. Edmond Bordage.

— Division du noyau dans la spermatogénèse chez l'homme. Note de M. Sappin-Trouffy.

En résumé, les deux modes de division observés dans la spermatogénèse humaine fournissent : 1° Des cellules de multiplication à un seul noyau; 2° des cellules de réduction polynucléées ou cellules-mères des spermatozoïdes.

— Régénérations osseuses suivies à l'aide de la radiographie. Note de M. Abel Buguet.

— Radiographie des calculs du rein. Note de MM. Albarran et Contremoulin.

— Radiographie du cœur et de l'aorte aux différentes phases de la révolution cardiaque. Note de M. Guilleminot.

— Du rôle des organes locomoteurs du cheval. Note de M. P. Le Hello.

— Sur le développement et la pisciculture du turbot. Note de M. A. Eugène Malard.

Comme conclusion préliminaire pratique de cette note, l'auteur pense que la pisciculture du turbot sera possible et relativement même facile si l'on possède des bassins d'élevage d'une capacité suffisante ; car, tandis que les jeunes conservés dans de petites cuvettes finissent toujours par s'anémier et périr par excès de chaleur, même en se nourrissant et ayant complètement résorbé leur vésicule ombilicale, ceux qui, au contraire, vivent dans de vastes bassins d'expérimentation ont, jusqu'à présent, toute l'apparence de la santé.

— Recherches sur les rêves. De la continuité des rêves pendant le sommeil. Note de M. Vaschide.

— M. Herrera adresse, de Mexico, une note sur une modification à introduire dans la formation des noms de genres, en histoire naturelle.

— M. Al. Tsimbouraky adresse une note relative à un traitement de la lithiase et de l'hypérémie hépatiques.

Séance du 24 juillet. — Présence de l'iode en proportions notables dans tous les végétaux à chlorophylle de la classe des algues et dans les sulfuraires. Note de M. Armand Gautier.

L'existence de l'iode dans les algues d'eaux salées est établie depuis longtemps. Toutefois, quoiqu'il soit constant, cet élément s'y rencontre en proportions très différentes, suivant les espèces, comme le montrent les quelques nombres suivants :

		Iode en 100 grammes de plantes fraîches
Laminaria digitata stenoloba		0,061 gramme
» Saccharina		0,044 »
Fucus vesiculosus, » serratus, » nodosus, » siliquosus	(Goëmons noirs), moyenne	0,012 »
Laminaria bulbosa		0,0077 »

Ainsi, les algues d'eau de mer contiennent de 7 milligrammes à 60 milligrammes et plus d'iode pour 100 grammes de plantes fraîches, soit en moyenne 12 milligrammes, nombre qu'il faut multiplier par 5 environ, si on le rapporte à la plante sèche. L'iode s'y trouve à l'état d'iodonucléines (?), il doit y jouer un rôle spécifique, en rapport avec le fonctionnement des espèces de cette grande classe de végétaux, et par conséquent, cet élément doit exister dans toutes les algues, au moins dans celles à chlorophylle, quoique peut être, dans ce dernier cas, en moindre quantité. L'expérience a confirmé cette opinion. Les lichens, qui résultent de la symbiose d'une algue et d'un champignon, ce dernier prédominant, contiennent une moindre proportion d'iode. Chez les bactériacées un phénomène du même ordre se présente, l'iode n'existe pas (bacille de la diphthérie, variété américaine) en très petite quantité (bacille du tétanos). Les champignons contiennent une proportion excessivement minime d'iode (champignon de couche, cèpe comestible, gyrolle ou chanterelle).

Les algues d'eaux douces contiennent aussi bien que les algues marines une proportion d'iode appréciable, ce métalloïde est donc un élément constant de leur protoplasma ; les algues sulfureuses tiennent le milieu entre les variétés précédentes avec leurs 36 milligrammes d'iode pour 100 grammes de parties sèches (les algues d'eaux douces n'en contiennent que 0,25 mgr. à 2,40 mgr.).

— M. E. Vidal donne lecture d'un Mémoire « Sur la fermentation des vins ».

— M. Eugène Fournier adresse un Mémoire intitulé : « Recherches sur la désinfection par l'aldéhyde formique ; formacétone ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un article de M. Clermont-Ganneau, inséré dans la *Revue archéologique* et relatif à un vase en terre cuite du VIe siècle avant notre ère, destiné à laisser tomber en pluie le liquide qu'il contient, à la façon de l'éponge américaine.

— Sur la théorie des équations aux dérivées partielles. Note de M. Saltykoff.

— Sur les équations indéterminées de la forme $x^\lambda + y^\lambda = cz^\lambda$. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur une correspondance entre deux espaces réglés. Note de M. Demoulin.

— Sur le champ magnétique à l'intérieur d'un cylindre creux parcouru par un courant. Note de M. W. Nikolaieve.

Il est facile de voir qu'il ne doit pas y avoir de *force magnétique* à l'intérieur d'un tube cylindrique creux, indéfini, parcouru par un courant suivant les génératrices du cylindre ; l'action est encore très faible à l'intérieur d'un tel cylindre (courant tubulaire) de longueur finie, mais grande par rapport au diamètre du cylindre. Mais l'expérience a montré qu'un pôle magnétique placé à l'intérieur d'un courant tubulaire subit un *couple magnétique*.

— Sur la cohésion diélectrique des gaz raréfiés. Note de M. E. Bouty.

— Disparition instantanée du phénomène de Kerr. Note de MM. Abraham et J. Lemoine.

Un milieu isotrope devient biréfringent sous l'influence d'un champ électrique : c'est le phénomène de Kerr. Est-ce une action instantanée ? ou bien, au contraire, la biréfringence n'apparaît-elle et ne disparaît-elle qu'avec un certain retard par rapport à l'établissement ou à la suppression du champ électrique. M. Blondlot a établi, en employant une méthode de miroir tournant, que ce retard, s'il existe, ne peut dépasser 1/40000 de seconde.

Une méthode différente a montré que cette limite peut être beaucoup reculée et que pour trouver le phénomène électro optique réduit de moitié, il suffit que la lumière arrive avec un retard de 80 centimètres, c'est-à-dire de un quatre cent *millionième* de seconde. Ce temps est *dix mille fois* plus faible que la limite trouvée autrefois par M. Blondlot.

— Sur les états isomériques de l'acétate chromique, acétate normal, acétate anormal violet monoacide. Note de M. Recoura.

Dans un mémoire précédent (Comptes rendus, 17 juillet 1899), l'auteur a établi l'existence de quatre formes isomères de l'acétate chromique $Cr(C^2H^3O^2)^3$ qui se produisent par les transformations spontanées successives de sa dissolution. De ces quatre isomères, le premier, l'acétate normal, est un sel métallique ordinaire ; les trois autres ne sont pas des sels de chrome, car les alcalis ne produisent pas de précipité ; le chrome y est engagé dans un radical. Dans l'un, l'acétate *anormal violet biacide*, une des trois molécules d'acide acétique est dissimulée et engagée dans le radical avec le chrome ; les deux autres molécules font la double décomposition avec les réactifs. Dans les deux autres isomères, l'acétate anormal violet monoacide et l'acétate anormal vert monoacide, deux des trois molécules d'acide acétique sont dissimulées Voici comment ces corps ont été isolés.

Pour obtenir l'*acétate normal solide*, on dissout l'hydrate de chrome bien essoré, de manière à enlever toute l'eau qui l'imprègne, dans une quantité équivalente d'acide acétique cristallisable. On essore la bouillie cristalline au moyen de la trompe et on abandonne sur des plaques de porcelaine dans une cloche sèche.

L'acétate ainsi obtenu *est une poudre gris lilas* qui se dissout dans l'eau en donnant une solution vert jaunâtre identique à la dissolution obtenue par double décomposition entre le sulfate violet de chrome et l'acétate de baryum. Elle se transforme rapidement en solution violette d'acétate anormal.

L'analyse conduit à la formule $Cr(C^2H^3O^2)^3H^2O$. L'acétate normal est insoluble dans l'acide acétique.

Acétate violet anormal monoacide. — Pour obtenir ce corps, il suffit d'abandonner la dissolution violette d'acétate chromique à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence d'acide sulfurique et d'acide acétique cristallisable. On obtient ainsi des lamelles minces brillantes, vitreuses violettes. Sa composition est représentée par la formule $Cr(C^2H^3O^2)^3H^2O$. *Ce composé, quand on l'abandonne à l'air, perd lentement de l'acide acétique. Cette perte peut aller jusqu'à une molécule.* Il est très soluble dans l'eau ; sa dissolution est violette.

Ce composé n'est pas un sel de chrome ; car les alcalis ne produisent dans sa dissolution aucun précipité à froid. Le chrome est donc engagé dans un radical *très stable*. Des trois radicaux acides qu'il renferme, deux ne peuvent être déplacés ni par les acides forts, ni par les alcalis. Les mesures calorimétriques démontrent que le radical chromique n'est pas attaqué par l'acide sulfurique, elles montrent aussi que la troisième molécule d'acide acétique du composé dissous est bien combinée, comme elle l'est dans le composé solide ; mais, quand on la neutralise par la soude, il se produit un dégagement de chaleur presque égal à la chaleur de neutralisation de l'acide acétique libre. On est par là immédiatement conduit à penser que, dans ce composé chromique, ce troisième radical acide, quoique susceptible de faire la double décomposition, n'est pas uni au chrome, comme un radical acide est uni au métal dans un sel ordinaire, mais que ce composé $Cr(C^2H^3O^2)^3$ est plutôt un acide monobasique à radical complexe $Cr(C^2H^3O^2)^2$ $(C^2H^3O^2)$, dont la neutralisation par la soude est presque égale à celle d'une molécule d'acide acétique. La cryoscopie démontre, en outre, que la molécule n'est pas scindée en deux par neutralisation par la soude et que la solution obtenue n'est pas formée par un mélange d'acétate de sodium et d'acétate chromique diacétique $(C^2H^3O^2)^2Cr$. L'auteur désigne ce nouvel acétate sous le nom d'acide chromo-monoacétique.

— Sels basiques mixtes argento-cuivriques. Note de M. Paul Sabatier.

Dans une communication précédente, C. R., p. 175, t. CXXV ; 1897, il a été démontré que l'hydrate cuivrique mis au contact d'une solution moyennement concentrée de nitrate d'argent, se transforme peu à peu en un sel basique mixte $3Cu(OH)^2 . 2AgAzO^3$ bleu violacé, bien cristallisé en beaux prismes allongés. Ce même composé se produit quand on oppose à molécules égales l'oxyde d'argent et une solution de nitrate cuivrique. D'autres sels sont susceptibles de donner naissance à une réaction semblable. Le chlorate d'argent donne avec l'hydrate cuivrique bleu une poudre d'un beau bleu constituée par des lamelles prismatiques légèrement obliques répondant à la formule $2Cu(OH)^2 . 2AgClO^3$. L'hydrate cuivrique bleu, stable, préparé d'après les indications de Péligot, donne avec le sulfate d'argent le sel mixte $3Cu(OH)^2$, SO^4Ag^2. L'hyposulfate donne le sel $2Cu(OH)^2 . Ag^2S^2O^6$.

En somme, par le contact direct de l'hydrate cuivrique avec des solutions argentiques, on arrive à des sels basiques mixtes, qui dérivent de deux types distincts : Tricuivrique (nitrate, sulfate ; bicuivrique (nitrate, chlorate, hyposulfate). Ces sels, sauf pour le sulfate, peuvent être obtenus dans certaines conditions par l'action de l'oxyde d'argent sur les sels cuivriques.

— Sur la purification de l'iridium. Note de M. Leidié.

Dans la méthode de purification de l'iridium par la méthode de Sainte-Claire Deville et Debray (fusion du métal avec le plomb), l'iridium retient après traitement par les acides pour lui enlever le platine, le palladium, l'argent, le cuivre et le plomb, le ruthénium et le fer de l'alliage, ainsi que le rho-

dium et l'osmium suivant la provenance du métal à purifier. C'est à ce cas particulier que s'adresse la méthode suivante :

L'iridium finement pulvérisé est mélangé avec deux fois son poids de chlorure de sodium fondu et chauffé dans un courant de chlore sec, à la température du rouge naissant. Le produit de la réaction étant refroidi, on le traite par un poids d'eau distillée, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique qui doit être égal à 25 ou 30 fois le poids de l'iridium à purifier. La dissolution filtrée est portée à 50°-60° C. et additionnée peu à peu d'azotite de sodium jusqu'à ce qu'elle cesse de dégager des vapeurs nitreuses et qu'elle soit devenue neutre au tournesol ; à ce moment, on y ajoute avec précaution (à cause du dégagement gazeux qui se produit quand il y a de l'osmium) assez de carbonate de sodium pour qu'elle ait une réaction franchement alcaline au tournesol ; enfin, on ajoute à nouveau un léger excès d'azotite de sodium et l'on porte quelques instants à l'ébullition ; on laisse refroidir et l'on filtre.

Dans ces conditions, on a précipité complètement le fer de l'alliage avec le plomb qui peut résulter d'une fusion défectueuse sous forme d'oxyde, et l'or à l'état métallique. La dissolution renferme le ruthénium, le rhodium, l'iridium, à l'état d'azotites doubles.

$$Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2Na — Rh^2(AzO^2)^6, 6AzO^2Na — Ir^2(AzO^2)^6, 6AzO^2Na$$

ainsi que l'osmium à l'état d'osmiate OsO^4Na^2.

Pour éliminer le ruthénium et l'osmium, on les transforme en peroxydes volatils. A cet effet, on additionne le liquide d'un excès de soude, on le place dans un appareil distillatoire semblable à celui qui sert à la volatilisation du peroxyde de ruthénium, et l'on y fait passer un courant de chlore en refroidissant ; il se fait un hypochlorite alcalin et, par suite, les peroxydes RuO^4 et OsO^4 prennent naissance. On laisse le liquide s'échauffer, puis, on élève légèrement la température en y faisant passer un courant de chlore assez rapide ; les peroxydes RuO^4 et OsO^4 sont complètement éliminés ; ils sont condensés d'abord dans un récipient refroidi, puis dans un flacon laveur renfermant de la potasse.

Les azotites de rhodium et d'iridium qui restent dans la liqueur sont détruits ainsi que le chlorate et l'azotate alcalins qui l'accompagnent, par des évaporations à siccité effectuées en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et répétées plusieurs fois ; ils se transforment en chlorures doubles $Rh^2Cl^6, 6NaCl$, et $IrCl^4, 2NaCl$. On dissout la masse saline dans l'eau froide chargée de chlore et l'on fait cristalliser pour séparer la plus grande partie du chlorure de sodium formé dans le cours des opérations et qui cristallise le premier.

Les cristaux qui se forment les premiers sont un mélange de ces deux chlorures doubles ; on les essore et on les dessèche complètement à 105° C. On les chauffe alors, pendant trois ou quatre heures, au milieu d'un courant de chlore sec à la température de 440° (étuve à vapeur de soufre). La matière refroidie est alors chargée de chlore : le chlorure double de rhodium s'est dédoublé en chlorure de sodium et en sesquichlorure Rh^2Cl^6 insoluble dans l'eau, comme celui qui est préparé par voie sèche à haute température. On sépare celui-ci par filtration. Il faut pour réussir dans cette opération : 1° Eviter la présence d'un excès de NaCl ; 2° opérer sur un sel parfaitement desséché et avec du chlore absolument sec.

Quant au sel d'iridium, il est resté inaltéré dans la liqueur sous la forme de chloroiridate $IrCl^4, 2NaCl$, accompagnée de l'excès de NaCl ; au moyen d'un excès de chlorure d'ammonium, on le précipite à l'état de chloroiridate $IrCl^4 2AzH^4Cl$ insoluble dans ces conditions ; on lave le précipité avec une solution concentrée de sel ammoniac, on le sèche, on le décompose au rouge dans un courant d'hydrogène et on le laisse refroidir dans un courant de CO^2. On obtient ainsi l'iridium pur.

— Sur un azotite double de ruthénium et de potassium. Note de M. Brizard.

Pour préparer cet azotite, on traite une solution étendue et tiède du chlorure double complexe, légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique, par l'azotite de potassium que l'on ajoute par petites portions jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé de se produire ; la liqueur primitivement rouge est devenue jaune orangé; concentrée à l'étuve, elle laisse déposer, par refroidissement, des cristaux de même couleur, dont la longueur peut atteindre 1 demi-centimètre. L'analyse montre que la composition de ces cristaux séchés à froid sur du papier à filtre peut être représentée par la formule :

$$Ru^2.H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K, 4H^2O.$$

Ils sont très solubles dans l'eau, presque insolubles dans une solution concentrée de chlorure de potassium; ils cristallisent mieux dans une solution de ce dernier que dans l'eau pure; leur solution aqueuse, très stable à la température ordinaire, ne commence à subir une faible décomposition qu'après une longue ébullition. A 100°, ces cristaux perdent 4 molécules d'eau sans subir la moindre trace de décomposition. Ils commencent à se décomposer à 360° et dans le vide la décomposition est complète; à cette température, il se dégage de l'azote, du bioxyde d'azote, il reste un résidu solide composé d'azotite de potassium mélangé à une matière noire insoluble dans l'eau bouillante et contenant tout le ruthénium. L'action de l'acide chlorhydrique régénère le chlorure double d'où l'on est parti pour la préparation de l'azotite. Si la liqueur a été maintenue quelque temps à l'ébullition, le chlorure n'est pas pur, il contient un peu de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6. 4KCl$, dont la formation s'explique facilement par l'action des vapeurs nitreuses sur l'hydrogène lié au ruthénium.

— Sur les propriétés réductrices du bore et de l'aluminium. Note de MM. Duboin et Gauthier.

Lorsqu'on réduit par l'aluminium en poudre l'acide borique ou la silice, il se produit un mélange de bore ou de silicium et d'alumine. Cette dernière est très réfractaire à l'action des réactifs. Cependant, si l'on fait réagir le chlore, le brome ou l'iode sur le produit brut que forme le mélange ci-dessus, l'alumine se trouve attaquée et donne du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'aluminium. Il résulte donc de ces expériences, qu'en présence du bore et du silicium, l'alumine est attaquée par les halogènes, comme elle l'est en présence du carbone, propriété qui confirme la classification de Dumas, dans laquelle le bore, le carbone, le silicium, sont placés dans la même famille.

— Oxydation du propylglycol par l'eau de brome. Note de M. André KLING.

Dans une note précédente (C. R., t. CXXXVIII, p. 244), l'auteur a indiqué que le propyglycol est oxydé par la bactérie de la sorbose et transformé en un corps réducteur, et que dans ces conditions il se formait de l'alcool. Il était intéressant de savoir si, au moyen de l'eau de brome, on pourrait, comme l'avait fait M. Pechmann pour les glycols bisecondaires, oxyder la fonction alcool secondaire du propylglycol. L'expérience a justifié cette manière de voir : à froid, l'eau de brome transforme le propylglycol en un corps réducteur qui donne une oxime fusible à 70-71°, identique avec celle de l'acétol. C'est donc bien la fonction alcool secondaire qui est transformée en acétone par l'eau de brome.

— Sur quelques alcaloïdes de l'opium. Note de M. Emile LEROY.

Dans cette note se trouvent indiquées les chaleurs de combustion et de formation d'un certain nombre d'alcaloïdes de l'opium.

Codéine	à volume constant	2325,8 cal.	cristallisée + 94,4 cal.
	à pression constante	2327,7 cal.	anhydride + 92,2 cal.
Thébaïne	à volume constant	2439,9 cal.	+ 74,6 cal.
	à pression constante	2441,8 cal.	
Papavérine	à volume constant	2477,2 cal.	+ 131,9 cal.
	à pression constante	2478,8 cal.	
Narcotine	à volume constant	2643,8 cal.	+ 223,5 cal.
	à pression constante	2644,8 cal.	

— Sur l'élimination de l'azote et du phosphore chez les nourrissons. Note de M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Les expériences entreprises sur douze nourrissons ont donné pour le rapport $\frac{Az}{P^2O^5}$ les nombres suivants : $\frac{1}{5,2}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{6,1}$, $\frac{1}{10,4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{11}$, $\frac{1}{7,5}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{6,7}$, $\frac{1}{7,8}$, $\frac{1}{6,3}$. M. A. Keller, qui a fait des déterminations du même genre, a trouvé des nombres se rapprochant beaucoup des précédents. En voici quelques-uns : $\frac{1}{5,3}$, $\frac{1}{8,8}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{10,8}$, $\frac{1}{6,2}$, $\frac{1}{7,4}$, $\frac{1}{7,8}$, etc.

— Sur l'acide dichloro-3-4 butanoïque. Note de M. LESPIEAU.

En traitant l'épichlorhydrine par l'acide cyanhydrique, on obtient un nitrile auquel on a attribué la formule $CH^2Cl.CHOH.CAz$ (C. R., t. CXXVII, p. 965). Ce nitrile donne naissance à de l'acide crotonique, fusible à 72°, ce qui confirme la formule de constitution qui lui a été attribuée.

Traité par le perchlorure de phosphore à froid et en solution éthérée, ce nitrile donne un liquide incolore bouillant à 113-114°, sous 25 millimètres de pression et de 1,314 de densité à 0°. Ce nouveau corps répond à la formule $CH^2Cl.CHCl.CH^2CAz$, c'est le nitrile dichlorobutanoïque. Saponifié par l'acide chlorhydrique, il donne naissance à l'acide dichlorobutanoïque, fusible à 49-50° C. et dont l'éther éthylique bout à 206-209°, sous 750 millimètres de pression et à 92° sous 14 millimètres.

— Action du brome sur le bromure d'isobutyle en présence du bromure d'aluminium anhydre et du chlorure d'aluminium. Note de M. MOUNEYRAT.

Par l'action du brome sur le bromure d'isobutyle en présence du bromure d'aluminium on obtient : 1° du bromure d'isobutylène passant entre 75-78° ; 2° du méthyl (2) tribromopropane ; 3° du tribromo-isobutane, enfin du tétrabromoisobutane.

— Sur la composition de l'albumen de la graine de caroubier ; production de galactose et de mannose par hydrolyse. Note de MM. E. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY.

L'albumen de caroubier a été étudié, il y a deux ans, par M. Effront, qui l'a trouvé composé, pour les 4/5 environ, par un hydrate de carbone mucilagineux qu'il a désigné sous le nom de caroubine. Cette dernière, hydrolysée par l'acide sulfurique étendu, a donné un hydrate de carbone, le caroubinose. M. Marlière a considéré ce caroubinose comme un mélange de dextrose, de levulose et de galactose ; de son côté, M. Van Eckenstein retirait du produit d'hydrolyse de la caroubine, du mannose cristallisé. Les nouvelles recherches consignées dans la présente note montrent qu'on obtient par une hydrolyse ménagée de l'albumen des graines de caroubier (chauffer à 110° en autoclave 235 grammes d'albumen gonflé correspondant à 100-105 d'albumen sec avec 1 litre d'acide sulfurique à 4 °/₀ pendant une heure et demie), un produit sucré qui est un mélange de galactose et de mannose.

Pour séparer ces deux sucres, on opère de la façon suivante : Le produit de l'hydrolyse est saturé par le carbonate de chaux et filtré, puis évaporé au 1/5 du volume primitif. On laisse refroidir, du sulfate de chaux se sépare, on précipite par 3 volumes d'alcool à 95° C., on filtre, on évapore de nouveau jusqu'à consistance demi-sirupeuse, et l'on reprend à l'ébullition par 3 à 4 parties d'alcool absolu. Il se fait un second précipité qu'on laisse déposer pendant 12 heures. On décante et, au liquide décanté, on ajoute de l'éther dans la proportion de 20 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes de liquide alcoolique. On obtient un troisième précipité, qui n'est déposé complètement qu'au bout de deux jours. Ce précipité, peu coloré, est presque entièrement formé de galactose. Le liquide éthéro-alcoolique renferme surtout du mannose, que l'on caractérise par son hydrazone.

Le galactose est repris par l'alcool à 95° bouillant, puis mis à cristalliser, on le purifie par cristallisation dans l'alcool à 80° C. Ce sucre a été caractérisé par son pouvoir rotatoire et son point de fusion. Quant au mannose, il a été déterminé par son hydrazone et son pouvoir rotatoire.

— Expériences concernant l'état réfractaire au sérum d'anguille, immunité cytologique. Note de M. CAMUS et GLEY.

Le hérisson résiste à l'action toxique du sérum d'anguille. Cette immunité est due à une résistance spécifique du globule sanguin. Elle a été constatée chez d'autres animaux, tels que la grenouille, le

crapaud ; sur des oiseaux, poule et pigeon ; sur des cheiroptères. Le globule sanguin de tous ces animaux ne laisse pas diffuser son hémoglobine sous l'influence du sérum d'anguille, et le sérum ne jouit pas de propriétés antiglobulicides.

— Recherches sur une agglutinine produite par la glande de l'albumen de l'*Helix pomatia*. Note de M. Camus.

— Transmission intra utérine de l'immunité vaccinale et du pouvoir antivirulent du sérum. Note de MM. Béclère, Chambon, Ménard et Coulomb.

— Sur la respiration branchiale chez les Diplopodes. Note de M. Causard.

— Sur les brèches éogènes du Briançonnais. Note de M. W. Kilian.

— Sur un bathymètre fondé sur l'emploi de cylindres crushers. Note de MM. Charbonnier et Galy-Aché.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 14 juin 1899.

La lecture du procès-verbal donne lieu à la rectification suivante, concernant la révision du programme des prix : sur la proposition de M. Albert Scheurer, le prix n° 53, du programme des prix, sera maintenu pour l'année 1900.

Blanchiment du lin, par M. Ubicini. — Dans une nouvelle lettre, l'auteur confirme le fait que l'eau oxygénée peut remplacer la mise sur pré, mais avec une augmentation de prix. Il croit, cependant, que l'eau oxygénée ne possède pas toutes les qualités du pré, qui sont dues, en partie, à la présence d'ozone.

Procédé : Macération, lavage, lessive de chaux 2 à 3 $^0/_0$, acidage en acide chlorhydrique, lessive de sel de soude 2 $^0/_0$ avec soude caustique 1 $^0/_0$ et colophane 1/2 $^0/_0$, savon à 50°, 3 heures, 3 heures de trempe, eau oxygénée à 50°-60°, faire tourner les pièces souvent. Ces opérations se font sous pression. Acidage en acide chlorhydrique.

L'examen de cette lettre est renvoyé à MM. Albert Scheurer et Cam. Schœn.

Mordant au chromate de chrome de M. de Gallois (Rapport de M. Schmid). — Le rapport fait ressortir la grande analogie qui existe dans la pratique entre le mordant au chromate de chrome de M. de Gallois et le mordant de chrome alcalin d'Horace Kœchlin, au point de vue de la fixation facile et à peu près intégrale du chrome. Avec le mordant de M. de Gallois, l'acide chromique qui s'y trouve combiné est perdu, en majeure partie, et il ne reste sur la fibre qu'un chromate basique insoluble. Par contre, le mordant de M. de Gallois n'offre pas les inconvénients de causticité que présente le mordant de chrome alcalin. Les teinturiers en filés apprécient cet avantage.

Le rapporteur donne ensuite le mode d'emploi du mordant au chromate de chrome.

M. Albert Scheurer fait remarquer que le mordant de chromate de chrome a déjà été utilisé en 1830.

Le comité vote l'impression d'un extrait du pli cacheté de M. de Gallois, suivi du rapport de M. Schmid, qui est prié de se charger de faire cet extrait pour le Bulletin.

Papier de sûreté d'Albert Schlumberger (Rapport de M. Freyss). — Ce papier est préparé en ferrocyanure de potassium et sulfanilate de soude ; la solution de ces sels est alcalinisée au borax. L'encre qu'on y applique est au campêche. L'écriture produite résiste parfaitement au chlore et au permanganate, mais le fond du papier se teinte assez fortement à la lumière. M. Freyss a réussi à atténuer cet inconvénient en additionnant le bain de citrate de soude. Voici la formule employée :

10 litres d'eau,
1 kilogramme de ferricyanure de potassium,
10 litre d'eau,
1 kilogramme de sulfanilate de soude,
10 litres d'eau bouillante,
1 kilogramme de gomme laque blanche,
900 grammes de borax,
1 kilogramme de citrate de soude.

Le rapporteur n'a pas poussé plus loin ses essais et conclut, en raison des résultats médiocres que donne le procédé d'Albert Schlumberger, au dépôt aux archives de son pli et du rapport auquel il a donné lieu.

Constitution de la brésiline, par MM. Kostanecki et Feuerstein (Rapport de M. G. Freyss). — Ce rapport forme un exposé raisonné de la question. — Le comité, sur la proposition du rapporteur, vote l'insertion au *Bulletin*.

Blanc opaque fixé à la gélatine, par M. E. Kopp (Pli cacheté du 1er décembre 1897). — On imprime la couleur suivante :

1800 grammes de blanc n° 1 (Wacker et Schmidt),
1 litre de solution de gélatine,
1/2 litre d'eau d'adraganthe $^{75}/_{1000}$,
120 grammes d'hyposulfite de soude,

vaporise une heure, lave fortement et sèche. La fixation du blanc, qui est une laque de baryte blanche,

se produit par la coagulation de la gélatine, due à l'action de la formaldéhyde. Cette colle de gélatine est préparée comme suit. On dissout :

3 kilogrammes de gélatine blanche dans
10 litres d'eau chaude, ajoute
400 grammes d'acide oxalique, puis, après une ébullition de 2 heures.
400 centimètres cubes de formaldéhyde à 40 %,
100 grammes de noir animal ; chauffe encore 1/4 d'heure, filtre et ajoute
400 centimètres cubes de formaldéhyde, et laisse déposer 12 heures.

Avant l'emploi, on neutralise lentement à 50° cette solution avec 600 grammes carbonate de soude cristallisé ou avec une solution de carbonate de potasse (300 grammes carbonate, 300 eau).

Les blancs obtenus résistent bien à un savonnage d'un quart d'heure à 50° R., dans un bain contenant 5 grammes savon de Marseille par litre.

Insolation des couleurs dans différentes plages du spectre solaire. — M. Albert Scheurer annonce au comité la communication prochaine d'une série d'essais d'insolations pratiquées dans des lumières solaires privées par filtration de certains éléments.

L'insolation de couleurs dans un spectre solaire offre de grosses difficultés; l'intensité des plus beaux spectres est trop faible et exigerait un temps considérable s'il s'agissait de décolorer une nuance tant soit peu solide. L'auteur divise la lumière solaire en deux parties complémentaires, en la tamisant par un procédé connu, à travers deux solutions, l'une de bichromate de potasse, qui absorbe le violet et le bleu jusqu'aux confins du vert, l'autre de sulfate de cuivre ammoniacal, qui absorbe le vert, le jaune, l'orangé et le rouge.

Les échantillons, répartis en deux séries pareilles, sont insolés en même temps dans chacune de ces deux lumières. Cette expérience pourra donner quelques éclaircissements sur la question de savoir quels sont les groupes de radiations susceptibles de provoquer la décoloration de chacune des couleurs soumises à l'essai.

La première série de ces études sera terminée sous peu et fera l'objet d'une prochaine communication.

Application du rouge brillant au chrome de Bayer. — M. Bourry donne lecture de son rapport sur le pli cacheté, n° 940, de M. Schwartz. — Sur la proposition du rapporteur, le comité demande l'impression au *Bulletin* du pli cacheté de M. Schwartz et du rapport.

Nature chimique de la laine. — M. Grandmougin donne lecture du rapport qu'il a fait, avec M. Bourry, sur la note de M. Vittorio Flick. — Le comité demande l'impression au *Bulletin* d'un extrait de la note de M. Flick, suivi du rapport de MM. Grandmougin et Bourry.

Mercerisage du coton. — M. Félix Weber soulève une question concernant le droit d'application du mercerisage. — Le comité nomme une commission d'examen et désigne MM. Albert Scheurer, Jeanmaire, Jaquet et Félix Weber.

Séance du 12 juillet 1899.

Le comité étudie la question, soulevée dans la dernière séance par M. F. Weber et examinée depuis par la commission nommée à cet effet, sur la mercerisation du coton ; les membres présents sont d'accord pour admettre que les brevets Thomas et Prévost, brevet principal et brevet additionnel, ne constituent aucune nouveauté par rapport aux procédés déjà publiés ou brevetés.

Le fait d'exercer une forte tension sur le tissu mercerisé n'implique, en aucun cas, une nouveauté, car, dans les brevets et publications antérieurs, la tension est indiquée sans aucun degré de limite et les qualités extérieures de la fibre de coton mercerisée avec tension ont été reconnues et décrites. En outre, de tout temps on a utilisé de préférence les cotons d'Egypte pour obtenir des tissus à apprêts brillants : il était donc naturel de donner la préférence à ces derniers, à l'exclusion des autres qualités de coton, pour produire les articles destinés à imiter la soie.

L'ordre du jour, encore très chargé, est renvoyé à la prochaine séance.

CORRESPONDANCE

Nous recevons la communication suivante :

Sur un nouveau groupe de matières colorantes

Par **MM. Ch. Girard** et **A. Pabst**.

En chauffant à 225-250° une molécule de paramidophénol avec une molécule de son chlorhydrate à sec, il se produit une matière colorante noire qu'on sépare en traitant la masse refroidie par l'eau et l'acide chlorhydrique, et filtrant : le noir reste insoluble et est purifié par redissolution dans la potasse étendue et précipitation par l'acide chlorhydrique. Dans le liquide on trouve un peu de paramidophénol échappé à la réaction et de la dioxydiphénylamine caractérisée par la coloration bleue qu'elle donne avec les alcalis au contact de l'air.

Le benzoate et l'acétate donnent les mêmes résultats que le chlorhydrate, ainsi que le chlorhydrate seul.

On obtient des couleurs noires analogues en chauffant le chlorhydrate de paramidophénol avec l'aniline, ou le chlorhydrate d'aniline avec le paramidophénol, ou le chlorhydrate de paraphénylènediamine avec le paramidophénol ou avec l'aniline et le phénol, enfin le chlorhydrate de paramidophénol avec l'hydroquinone.

Dans les mêmes conditions on obtient une couleur brune en chauffant l'hydroquinone avec le chlorhydrate d'ammoniaque ou d'aniline, ou avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, ou avec l'oxamide. Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, l'action est même tellement vive que la masse détone.

Ces couleurs se fixent directement sur coton en bain alcalin et présentent par suite un certain intérêt.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 694 OCTOBRE Année 1899

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

Développement de l'image latente après fixage complet ou partiel à l'hyposulfite de soude (1).

M. Léon Vidal fait remarquer que diverses formules basées sur l'emploi de renforçateurs à l'argent ont été indiquées pour développer l'image latente après fixage complet à l'hyposulfite de soude, celles notamment du D[r] Neuhauss, publiée dans la *Photographische Rundschau*, et de M. Sterry, communiquée à la *Royal Photographic Society.*

D'après ces auteurs, il existerait deux sortes d'images latentes. La première serait une image inorganique et l'autre une image organique : c'est l'opinion de M. Sterry ; quant au D[r] Neuhauss, il explique que le développement de la plaque est dû à la décomposition par l'hyposulfite du sous-bromure d'argent et au dépôt d'argent métallique, lequel s'y trouve en quantité tellement faible qu'il échappe à toute recherche.

La plaque étant placée dans un renforçateur physique, les particules d'argent sont déposées dans la couche et il se forme graduellement une image vigoureuse. Ce développement peut se produire en pleine lumière, vu que l'image est formée d'argent métallique.

D'après M. Sterry, l'image organique peut être due à un composé organique de gélatine avec du bromure, du chlorure et de l'iodure d'argent; ou bien elle peut être le résultat de la lumière sur un haloïde d'argent dissous dans une solution de gélatine, ou encore elle peut provenir d'un sel d'argent réduit par la lumière, mais non enlevé par l'hyposulfite,

Le fait est constaté, quoi qu'il en soit : il y a développement d'une image après fixation, c'est-à-dire après dissolution complète du bromure d'argent visible. On peut appliquer cette méthode au développement des négatifs trop posés, et voici le mode opératoire suivi par l'auteur :

Une plaque très sensible a été surexposée fortement, puis mise à tremper dans l'hyposulfite à 2 % pendant deux minutes. Après l'avoir lavée à fond, nous l'avons développée dans le révélateur habituel. Le développement suit son cours normal, et, après l'avoir amené, sans difficulté aucune, à l'intensité voulue, il n'y a plus qu'à terminer le fixage et le lavage comme à l'ordinaire.

Après dessiccation, l'on a une image plus fine que celle obtenue comparativement dans les mêmes conditions. La surface du cliché est très lisse. En plus d'une grande finesse, on obtient aussi un grand avantage, en ce sens qu'il est possible de sauver par ce moyen des négatifs beaucoup trop posés et qui, traités par les moyens ordinaires, ne donneraient que des résultats fort imparfaits.

Dans les recherches qui ont été faites à Londres par Sterry (2), recherches qui ont précédé celles de M. Vidal, le développement s'obtenait, non plus par un révélateur chimique ordinaire, dont le rôle était de réduire les composés argentiques impressionnés par la lumière, mais par un révélateur physique à l'argent qui ajoute à l'argent impressionné une nouvelle quantité d'argent provenant du révélateur.

On commença par fixer les glaces impressionnées dans l'hyposulfite ; puis, après lavage, on fit

(1) *Bull. Soc. fr. de phot.*, 1898, 581.
(2) *Phographisches Wochenblatt*, par le D[r] Neuhauss, sept. 1898.

agir en pleine lumière le renforçateur suivant : Solution A 6 centimètres cubes, eau 54 centimètres cubes et rhodinol 2 centimètres cubes.

A	Sulfocyanure d'ammonium	24 grammes
	Azotate d'argent	4 »
	Sulfite de sodium	24 »
	Hyposulfite de sodium	5 »
	Solution de bromure de potassium à 10 $^0/_0$	6 gouttes
	Eau distillée	100 grammes

Ce bain développe fort lentement ; l'opération dure douze heures. Le cliché apparaît en positif et son aspect rappelle celui des clichés trempés dans une solution de chlorure mercurique. On trempe alors cette glace, colorée en blanc, dans une solution de chlorure mercurique à 0,5 $^0/_0$, où elle commence par noircir, Au bout d'un certain temps elle blanchit à nouveau, mais on peut lui rendre sa teinte noire par immersion dans l'hyposulfite.

L'explication de ce développement, donnée par le Dr Neuhauss, a été reproduite plus haut ; le révélateur physique vient simplement apporter des molécules d'argent qui se soudent au squelette d'argent réduit et le renforcent.

Virages aux ferrocyanures métalliques (1).

Si, dans une solution d'un ferricyanure métallique, on immerge une image constituée d'argent à l'état libre, le métal réduit le ferricyanure métallique en le transformant en ferrocyanure avec formation de ferrocyanure d'argent.

$$2\,Fe^2Cy^{12}M^6 + 4\,Ag = 3\,FeCy^6M^4 + FeCy^6Ag^4.$$

En se plaçant dans les conditions opératoires pour que l'un ou l'autre des ferrocyanures ainsi formés soit insoluble, on transformera l'image primitive d'argent en une image de ferrocyanure qui, suivant les sels métalliques employés, pourra être soit plus opaque, soit plus faible que l'image primitive.

Le plus grand nombre des ferrocyanures métalliques présentant des couleurs assez vives, on aura la latitude de transformer l'image noire, fournie par le développement, en une image de couleurs variées.

Quand on emploie un ferricyanure alcalin, celui de potassium par exemple, il se forme du ferrocyanure de potassium soluble, qui reste dans la liqueur, et du ferrocyanure d'argent blanc insoluble. L'utilisation de cette réaction est bien connue pour la réduction des clichés.

Pour l'usage, il n'est pas commode de recourir directement aux ferricyanures métalliques, corps que l'on ne trouve dans le commerce qu'en nombre très restreint ; on se sert d'un mélange d'un ferricyanure alcalin et d'un sel d'un métal choisi. Les sels qui peuvent agir sur l'argent métallique, comme les chlorures ferrique ou cuivrique, devront être naturellement laissés de côté pour l'obtention des ferricyanures. Il est bon de ne faire la dissolution de ferricyanure alcalin qu'au moment de s'en servir, car le ferricyanure seul s'altère en solution, et le mélange de ce composé avec les sels métalliques est presque toujours influencé par la lumière. En opérant le virage on devra éviter la lumière directe et opérer de préférence avec un faible éclairage artificiel.

Comme beaucoup de composés sont susceptibles de réduire les ferricyanures, il faut avoir le soin de laver à fond les épreuves pour éliminer l'hyposulfite de sodium provenant du fixage. Une bonne précaution consiste à traiter les épreuves par une solution d'un oxydant, par exemple le persulfate d'ammonium ou l'acide azotique à 1 $^0/_0$ au plus.

Virage aux ferrocyanures d'urane. — Une image formée d'argent métallique se trouvera, par son immersion dans un mélange de ferricyanure de potassium et d'un sel d'uranyle à réaction exactement neutre ou de préférence en milieu acidulé par l'acide acétique, transformée en ferrocyanure d'argent et ferrocyanure d'urane. Le ferrocyanure d'argent étant blanc et opaque, il sera avantageux de l'éliminer dans les diapositives (vitraux ou projections) ; on aura recours alors à une solution d'un sulfocyanate alcalin qui donnera à l'épreuve de la transparence par suite de la dissolution du ferrocyanure d'argent dans ce réactif.

Suivant que dans le mélange prédominera le sel d'urane ou le ferrocyanure on aura le ferrocyanure brun ou le ferrocyanure rouge double d'urane et de potassium. Il y a peu d'avantage à chercher à produire ce dernier composé, car un excès de ferrocyanure facilite la diffusion de ce précipité qui vient alors salir l'image.

Le ton sépia s'obtiendra en mélangeant 50 centimètres cubes de la solution de ferricyanure de potassium avec 600 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'urane.

Le ton orangé se produit dans un mélange de 50 centimètres cubes et 30 centimètres cubes des solutions précédentes. Ces solutions se font au même titre et peu concentrées. En effet, avec des

(1) L. P. Clerc. — *Bull. Soc. fr. de phot.*, 1899, 79 et suiv.

solutions moyennement riches (10 %) il se produit des dépôts amorphes brun-verdâtre. A 1 % les liqueurs agissent très suffisamment, et c'est ce titre que l'auteur recommande.

Une fois les épreuves virées au ton voulu, il suffit de les laver et de rincer dans de l'eau acidulée par $\frac{1}{50}$ d'acide acétique.

Virage au ferrocyanure ferrique. — Le seul composé utilisable est le ferrocyanure si connu, le bleu de Prusse, que l'on obtiendra au moyen du citrate double de fer et d'ammonium car les sels minéraux usuels, chlorure, azotate ou sulfate, donnent des résultats défectueux ou incertains.

On préparera deux solutions au même titre, comme plus haut, et on mélangera 50 centimètres cubes de solution de ferricyanure et 60 centimètres cubes de solution de citrate. Nous rappellerons que ce mélange est très sensible à la lumière.

Une fois virées, il sera bon de débarrasser les épreuves du ferrocyanure d'argent qui, par son opacité, masque les finesses de l'image. Dans le cas actuel l'hyposulfite seul pourra effectuer cette séparation, car il est sans action sur le bleu de Prusse formé. Le lavage pourra s'effectuer dans l'eau courante sans addition d'aucun corps.

Virage au ferrocyanure de molybdène. — Le sel de molybdène servant à l'obtention du ferrocyanure, se prépare en dissolvant le molybdate d'ammonium dans l'acide acétique.

On mélange pour l'usage 50 volumes de solution de ferricyanure de potassium et 60 centimètres cubes de la solution de molybdate (ces nombres se rapportent toujours à des solutions à 1 %). Le ton obtenu est brun olivâtre, assez joli. Le ferrocyanure d'argent sera éliminé par le sulfocyanate ou l'hyposulfite.

Virage au ferrocyanure de cuivre. — On fait une solution à 10 % d'acétate de cuivre et à 60 centimètres cubes de cette liqueur on ajoute une solution à 10 % d'acide oxalique. Le précipité d'oxalate produit est alors redissous dans une solution saturée d'oxalate de potassium et additionné de 50 centimètres cubes de ferricyanure à 10 %. Le bain de virage est constitué par le mélange ainsi préparé. Il donne des tons brun rouge.

Virages simultanés. — Par mélange des solutions on peut obtenir divers tons ; ainsi, avec des solutions d'oxalate ferrique et d'oxalate cuivrique dans l'oxalate de potassium, on produit des violets ; avec les bains de virage au fer et à l'urane, des verts, etc.

Virage par bains séparés. — Au lieu de faire le virage dans un seul bain, on pourrait traiter l'épreuve d'abord par le ferricyanure, la laver et faire agir ensuite le sel métallique choisi. Il n'y a aucun avantage à opérer ainsi, la destruction des finesses serait même à redouter.

Théorie de l'action du persulfate d'ammonium sur l'argent des phototypes (1).

Lorsqu'a été signalée la curieuse propriété que possède le persulfate d'ammonium de réduire l'intensité des phototypes en exerçant son action dissolvante de préférence sur les parties les plus opaques de l'image et respectant les demi-teintes, c'est-à-dire en agissant du fond de la couche jusqu'à la surface, il avait été donné une théorie, qui a été depuis l'objet de quelques contradictions.

MM. Lumière avaient admis, en effet, que le persulfate d'ammonium dissolvait l'argent de l'image en donnant un sulfate double d'ammonium et d'argent. Ils supposaient que ce sulfate double se diffusait à mesure de sa formation à travers la couche de gélatine dans le liquide extérieur renfermant l'excès de persulfate, et que ce dernier pouvait, comme l'eau oxygénée, jouer dans ce cas, en présence de l'eau, le rôle de réducteur en dégageant simplement son oxygène. On avait donc :

$$SO^4Am + Ag = SO^4AgAm$$
$$2\,SO^4AgAm + 2\,SO^4Am + 2\,H^2O = 4\,SO^4HAm + 2\,Ag + 2\,O.$$

De sorte qu'extérieurement l'action dissolvante du persulfate sur l'argent, étant entravée par la tendance à la production de la réaction inverse, donnait lieu à la précipitation de l'argent à la surface de l'image. On expliquait donc pourquoi l'image était atténuée depuis le fond de la couche jusqu'à la surface, et non pas d'une façon inverse, comme à l'ordinaire.

Le professeur Namias prétend que cette hypothèse n'est pas exacte, parce que le persulfate d'ammonium ne réduit pas le nitrate d'argent lorsqu'on met une petite quantité de sel soluble en présence d'un excès de persulfate d'ammonium, ce qui est le cas lorsqu'on plonge un cliché dans ce réactif. La réduction n'ayant lieu qu'en présence d'un excès de sel soluble d'argent, M. Namias n'admet pas la possibilité d'un dépôt d'argent sur le phototype.

Dans le but de vérifier leur première hypothèse, les expérimentateurs ont préparé directement du sulfate double d'argent et d'ammonium en dissolvant jusqu'à saturation de l'argent pré-

(1) *Bull. Soc. F. de Phot.* 1899, 226. MM. A. et L. Lumière.

cipité dans du persulfate d'ammonium à 5 %. Ils ont constaté que ce sel soluble d'argent et d'ammonium peut, en présence d'un réducteur quelconque tel que le pyrogallol ou l'hydroquinone par exemple, déposer effectivement de l'argent métallique sur un cliché, c'est-à-dire jouer le rôle de renforçateur physique sans que pour cela l'argent soit réduit directement dans la solution qui reste limpide à froid pendant un temps suffisamment long et qui cède son argent au cliché dès qu'on y plonge celui-ci.

Les auteurs concluent : « On peut donc admettre la précipitation de l'argent du sel soluble sur le cliché, sans que cette réaction ait lieu directement au sein de la liqueur ; par conséquent, cette remarque n'apporte aucune contradiction à notre hypothèse primitive. »

Les inventeurs de cette nouvelle méthode d'affaiblissement des clichés attribuent ce résultat à l'effet de deux actions contraires, oxydante et réductrice, exercées par le persulfate d'ammonium sur l'argent et sur ses sels. Elles ne se contrebalanceraient pas au même degré, d'après eux, à la surface libre et à l'envers de la couche de gélatine servant de support à l'image : l'action oxydante qui produit l'affaiblissement ne serait prédominant qu'à une certaine profondeur, en sorte que c'est du côté adhérent au verre que se ferait surtout la dissolution de l'argent à l'état de sel double.

M. Hélain [1] a fait les expériences suivantes, dont les résultats ne concordent pas avec cette manière de voir :

1° Si l'on produit, sur une même plaque sensible, deux images sous-exposées et par suite superficielles, la première image étant obtenue de la manière ordinaire en tournant la couche vers l'objectif, et la deuxième en impressionnant la plaque à travers le verre, on constate, après développement, que le traitement par le persulfate d'ammonium a pour effet de diminuer simultanément l'opacité des deux images. La deuxième, bien qu'elle se trouve surtout à l'envers de la couche, n'a pas de tendance à baisser plus que l'autre. C'est plutôt le contraire qui arrive.

2° Si, après avoir pelliculé un cliché, on transporte la couche sur un verre gélatiné, en ayant soin de la retourner de telle sorte que la surface libre soit celle qui primitivement adhérait au verre, on constate que, traité par le persulfate d'ammonium, le phototype se comporte exactement de la même manière que s'il n'avait pas été retourné : l'affaiblissement continue à se porter principalement sur les parties les plus denses, et les demi-teintes ne sont pas rongées.

Il faut donc chercher une autre théorie de l'action du nouvel affaiblisseur. M. Hélain propose alors l'explication suivante :

Il est vraisemblable, comme l'expose le commandant Colson dans son remarquable ouvrage, « *La plaque photographique* », que, lors du développement de l'image, la gélatine perd de l'hydrogène et subit, par conséquent, à un degré dépendant du plus ou moins d'intensité de la portion du cliché dont elle fait partie, une modification semblable à celle que produirait le traitement par un oxydant.

Pourquoi n'admettrait-on pas que, si l'action du persulfate d'ammonium se porte énergiquement sur l'argent dans les parties opaques des clichés, cela tient à ce que le métal est incorporé dans de la gélatine qui, par suite de l'oxydation qu'elle a déjà subie, est devenue plus ou moins insensible à l'action du réactif ? Dans les parties claires des clichés il existe, au contraire, une très forte proportion de gélatine non oxydée, sur laquelle doit s'épuiser plus ou moins l'action oxydante du persulfate d'ammonium, d'où protection relative de la faible quantité d'argent incorporé.

Renforcement des épreuves au platine.

Il est quelquefois difficile, quand on n'a pas une très grande habitude du tirage du papier au platine, d'obtenir toujours du premier coup des épreuves satisfaisantes. Il arrive souvent que des épreuves, jugées assez venues, ne donnent que des tons gris au développement. Le renforçateur que nous indiquons permet de remonter le ton des papiers au platine quand on le juge trop faible.

A	Solution saturée d'acide gallique	50 centimètres cubes
	Solution d'azotate d'argent	2 »
	Acide acétique cristallisable	10 gouttes
	Eau	50 centimètres cubes
B	Chloroplatinite de potassium	1 gramme
	Acide phosphorique	15 centimètres cubes
	Eau	600 »

On plonge d'abord les épreuves dans l'eau pure, puis dans A jusqu'à complet renforcement en agitant continuellement la cuvette. On lave ensuite les épreuves dans trois eaux différentes, additionnées d'acide acétique, et on les vire dans la solution B jusqu'à noircissement des parties rougeâtres. On termine par des lavages.

(1) *Bull. Soc. F. de Phot.*, 1899, 304.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* fabrique depuis quelque temps des *noirs immédiats* dont il a été question dans notre précédente revue ; elle a depuis soumis à sa clientèle, comme exemple de la teinture que l'on peut obtenir avec ces produits, un échantillon consistant en une cannette de coton teinte sur appareil mécanique avec la marque V extra ; cette teinture qui a été faite sans aucun traitement ultérieur possède cependant une très bonne solidité que l'on peut augmenter en lui faisant subir pendant quelques minutes seulement un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre. Une des propriétés des « noirs immédiats », sur laquelle les fabricants attirent l'attention de leur clientèle, est sa parfaite pénétration. Pour ce qui concerne la teinture du coton en flotte avec les *noirs immédiats V et G extra*, la Manufacture Lyonnaise signale aux teinturiers une innovation qui simplifie le travail et qui consiste à remplacer, en teignant dans des cuves en bois du modèle généralement adopté, les bâtons de lisse ordinaires par des tuyaux en fer auxquels on donne la forme suivante ⌐_____⌐ ; on emploie utilement à cet effet des tuyaux à gaz, ayant 2 à 2 centimètres et demi de diamètre, et qu'on entoure d'un tissu léger en coton pour éviter d'avoir des taches de rouille sur le coton à teindre. La forme spéciale de ces bâtons, qui doivent avoir exactement la largeur de la barque, permet de tenir le coton constamment submergé et à l'abri de l'air ; on n'a donc pas besoin d'immerger le coton bâton par bâton. Pour la teinture on garnit le bain, pour 50 kilogrammes de coton, avec environ 1 000 litres d'eau :

5 kilogrammes de carbonate de soude,
5 » de sulfure de sodium,
30 » de sel marin,
6 à 8 » de noir immédiat.

On entre le coton dans le bain à chaud et toutes les dix minutes on donne une lisse. Pendant les intervalles d'une lisse à l'autre on peut tenir le coton en mouvement en déplaçant constamment les bâtons ; la teinture dure environ une heure à une température qui peut varier entre 50 et 80°. On sort le coton du bain, bâton par bâton, après avoir donné encore une ou deux lisses et on l'exprime soigneusement entre deux rouleaux-presseurs en bois installés au bout de la barque. On fait ensuite subir au coton un traitement au bichromate ou au sulfate de cuivre et bichromate. On emploiera par exemple

3 0/0 de sulfate de cuivre	et	3 0/0 d'acide acétique, ou
2 » de bichromate de potasse	et	3 » d'acide acétique, ou
2 » de sulfate de cuivre	et	2 » de bichromate de potasse,
	et	3 » d'acide acétique,

et on traitera ainsi pendant une 1/2 heure à 70-80°.

On peut aviver le noir par un savon bouillant lorsqu'on l'a traité soit avec le sulfate de cuivre, soit avec le bichromate, tandis que pour le noir traité avec un mélange des deux sels, l'avivage suivant sera préféré :

2 à 4 0/0 de fécule,
1 à 2 » de saindoux.

On fait bouillir ensemble la fécule et le corps gras pour ajouter ensuite le mélange à un bain chauffé à 80°, dans lequel on traite le coton pendant vingt minutes. Au lieu de l'émulsion ci-dessus on peut également employer :

3 0/0 d'amidon,
1 » de sulforicinate de soude.

La *Manufacture Lyonnaise* recommande pour la teinture du jute le *noir oxy-diamine D* qui, avec 3 0/0 de colorant, donne un noir ne déchargeant pas au frottement ; on teint au bouillon avec addition de :

2 0/0 de carbonate de soude, et
20 » de sulfate de soude.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1899, p. 325.

La marque A donne un noir plus bleuté, ainsi que les marques AM et AT.

La marque E. V. N. est recommandée pour la teinture des tissus mi-laine ; on l'emploiera, par exemple, concurremment avec le noir naphtol SV avec lequel on teint d'abord la laine en employant 5 à 7 % de colorant. On teint en bain bouillant acidulé de la façon habituelle ; lorsque le colorant est épuisé, on rince soigneusement et on remonte le coton sur un second bain froid garni avec

20 grammes de noir oxydiamine E. V. N.,
20 » de sulfate de soude,

par litre de bain. Cette opération dure environ deux heures.

Ce noir sera utile au teinturier-dégraisseur qui ne peut pas se rendre compte avant la teinture si les tissus qu'il a à teindre sont en laine pure ou en laine et coton ; fréquemment il ne s'aperçoit qu'il a affaire à des tissus mi-laine que lorsque le tissu sort du bain de noir naphtol et que le coton reste plus ou moins intact. En employant alors le noir oxydiamine E. V. N, qui a l'avantage de ne pas teindre du tout la laine si on remonte le coton à basse température, il obtiendra un noir qui, pour ce qui concerne la laine, ne sera pas cuivré, comme cela serait le cas s'il s'adressait aux autres noirs oxy-diamine ou aux noirs mi-laine.

Parmi les couleurs pour laine présentées récemment par la *Manufacture Lyonnaise*, nous signalerons le *Cyanol FF*, un beau bleu recommandé pour sa résistance aux alcalis et à la lumière, les *Noirs anthracène* au chrome F et 5B. La marque F est destinée à la production de noirs solides sur flotte, sur bourre et sur laine peignée ainsi qu'à la teinture en pièces et pour la chapellerie. La marque 5B est surtout intéressante pour la chapellerie, notamment pour la teinture des feutres (poils) impurs ; on peut l'employer en outre pour nuancer le noir anthracène au chrome F. Une brochure spéciale donne tous les renseignements nécessaires pour l'emploi de ces deux nouvelles marques, à laquelle une troisième FE plus nourrie que la marque F vient d'être ajoutée. Le *Brun mi-laine TD* donne sur ce tissu une jolie nuance brune que l'on obtient en teignant au bouillon avec addition de 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain.

Le *Rouge pour laine BS* donne par teinture directe, et notamment avec traitement au bichromate de potasse, après teinture, des nuances très solides au foulon ; il se combine bien aux autres colorants se fixant au chrome.

L'*Erythrine C* est destinée à la fabrication des laques et à la coloration des papiers. Elle donne une nuance rouge-bleuâtre solide à la lumière. Ce colorant est complètement précipité sur l'alumine par le chlorure de baryum et fournit ainsi une belle laque rose dans le genre de celles des Eosines. Sur sulfate de baryte on précipite d'après la formule suivante :

100 kilogrammes de sulfate de baryte,
10 » d'Erythrine C,
17 » de carbonate de soude cristallisé,
20 » de chlorure de baryum,
13 » de sulfate d'alumine.

La *Manufacture Lyonnaise* recommande aussi pour la coloration du papier le *Jaune solide diamine ARR* qui se distingue, au dire des fabricants, par sa grande résistance à la lumière.

L'*Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation* présente sous le nom de *Nérogène D* un nouveau développateur destiné spécialement à la teinture du *Noir-Zambèse D*. Tandis que les nuances développées avec la toluylène-diamine tirent la plupart sur le brun, celles qui sont obtenues avec le nérogène tirent sur le bleu. La dissolution de ce produit se fait à la température ordinaire avec addition d'acide. Pour 1 partie de nérogène on emploiera 3 parties d'eau et 1 partie d'acide chlorhydrique à 20° Bé. Pour 10 kilogrammes de coton teint avec 5 % de Noir-Zambèse D, on dissout dans ces conditions 90 grammes de nérogène et on introduit cette dissolution dans le bain de développement additionné de 300 grammes de soude calcinée. On développe la marchandise diazotée par la méthode habituelle.

Le *Bleu indigo Zambèse R* de la même maison est une nouvelle couleur substantive et diazotable qui donne avec le β-naphtol des nuances bleu de cuve, résistant très bien au lavage. Cette matière colorante est spécialement recommandée pour la teinture du coton et du lin ; elle se prête bien, grâce à sa solubilité et à son inaltérabilité par les métaux, à la teinture sur appareils mécaniques.

Le *Carmin Guinée B* est une nouvelle matière colorante rouge pour laine qui est recommandée pour les caractères d'unisson, de pureté et de vivacité des nuances, de résistance aux alcalis et à la lumière qu'elle possède. On le dissout dans de l'eau simplement acidulée (1 gramme d'acide sulfurique par litre) ou on l'humecte avec l'eau bouillante du bain acide et on teint à l'ébullition en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude seul. Avec 0,5 % de colorant on obtient déjà une jolie nnance rose vif.

Nous signalerons en terminant un joli volume édité par l'*Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation* renfermant tous les renseignements voulus pour la teinture des diverses fibres avec les colorants de cette maison ; cet élégant volume renferme en outre de nombreux tableaux dans lesquels on trouve toutes les propriétés des colorants directs au point de vue de leur solidité envers les différents réactifs, solubilité, unisson, etc. [1]. Nous ne saurions trop recommander aux teinturiers l'usage de ce petit traité.

Parmi les nouvelles matières colorantes pour laine, introduites récemment par les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Bruning*, nous signalerons le *Bleu de naphtaline B* qui fournit en bain acide bouillant des bleus-marine dont les fabricants font ressortir l'égalité et la pénétration remarquables, la solidité suffisante aux alcalis, la bonne solidité au lavage, au soufre, à la lumière et au frottement. Cette couleur est recommandée dans la teinture en pièces pour les tissus légers de fils de laine peignée ou cardée de même que dans la teinture en fil pour fils à tricoter, à broder, de fantaisie et zéphir. On teint en bain acide avec addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique. Le bleu de naphtaline B ne doit pas être teint sur mordant de chrome ou dans les bains de développement au chrome ; il est très sensible à l'action du cuivre et de l'étain ; aussi faut-il opérer dans des cuves en bois.

Une carte d'échantillons nous montre un *Bleu de cuve foncé avec fond au chromotrope FB*, sur laine en bourre et fil de laine peignée. Le pied au chromotrope FB, que l'on teint d'une façon simple et en un seul bain, rend, d'après les fabricants, le bleu extraordinairement meilleur marché sans faire tort à la beauté et au plein de la couleur. La solidité au porter de ce bleu est très bonne et son emploi pour la bourre, le peigné et les fils de laine peignée, est très recommandable.

Le *Brun d'alizarine à l'acide B* est une couleur se développant au chrome, destinée à la teinture des couleurs grand teint sur laine. On l'emploie en bain acide avec addition de 10 kilogrammes de sulfate de soude et de 3 à 4 kilogrammes d'acide sulfurique (ou 10 kilogrammes de bisulfate de soude) ; on abat dans le bain chaud, en porte au bouillon qu'on maintient une heure, on ajoute alors 3 kilogrammes (ou pour les nuances très foncées 4 kilogrammes) de bichromate de potasse ou de soude et on développe la nuance par un bouillon de 1 heure. La nuance de ce brun une fois développée ne vire plus ni par l'ébullition prolongée, ni par l'augmentation de la quantité de bichromate. On peut également teindre le *brun d'alizarine* en bain acétique ou neutre et développer ensuite ; la nuance ainsi obtenue est plus foncée que celle obtenue avec l'acide sulfurique, mais les teintes sont moins solides à la lumière, aux acides et à la carbonisation. Le *Brun d'alizarine à l'acide B* serait, d'après les fabricants, le colorant brun pour laine le plus solide à la lumière qui se trouve sur le marché.

La *Phloxine à l'acide solide A*, qui appartient au même groupe de colorants que l'*Eosine à l'acide solide G*, fournit sur laine des nuances plus bleues que l'Eosine ; elle se prête à l'obtention de tons roses d'une grande beauté, solides à la lumière et au soufre. Elle est recommandée pour la teinture des zéphyrs, des fils de fantaisie, des mousselines de laine, des tissus pour robes de bal et des flanelles fines ainsi que pour l'impression à la machine et à la planche On teint en bain acide additionné de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique et de préférence dans des cuves en bois.

Les *Farbwerke Höchst* ont signalé dernièrement une amélioration à la *méthode de fixation des couleurs développées au chrome*. Ce nouveau procédé est basé sur l'emploi simultané du bichromate de potasse oxydant et d'un agent réducteur (de préférence l'acide lactique avec addition d'acide sulfurique) pendant le développement. On obtient ainsi une augmentation considérable de la solidité au foulon des couleurs développées au chrome.

Cette méthode a un intérêt particulier pour les *noirs au chromotrope S*, pour les *bleus marine et foncés* à bon marché et solides au foulon, teints avec le chromotrope FB seul ou combiné au *bleu carmin breveté* A, au *violet à l'acide* 5*BF* et aux *violets à l'acide solides*, de même que pour les nuances brunes solides au foulon teintes avec le *brun au chrome RD*.

On prépare le bain, pour 100 kilogrammes de marchandise, par exemple fil de laine peignée, avec 20 kilogrammes de sulfate de soude, 4 kilogrammes (si l'eau est très calcaire jusqu'à 6 kilogrammes) d'acide sulfurique et les quantités nécessaires de colorant ; on entre à 40°, chauffe en une demi-heure au bouillon et l'on fait bouillir une à une heure et demie. Puis, on lève le fil, refroidit un peu le bain et ajoute autant de bichromate que l'on a employé de colorant ; en outre on ajoute encore 3 kilogrammes d'acide sulfurique et 3 à 4 kilogr. d'acide lactique du commerce. On entre de nouveau la marchandise, ou porte rapidement au bouillon et on développe la couleur par une cuisson de trois quarts à une heure au plus. Pour réussir la teinture, il faut : 1° que le bain soit presque tiré au clair avant l'addition du chrome ; 2° que le bain soit faiblement ver-

(1) Die Farbstoffe der Actien Gesellschaft für Anilin-fabrikation Berlin ; ihre Eigenschaften und Anwendung in der Textil-Farberei. Berlin.

dâtre et non rougeâtre ou bleuâtre après le développement. Si l'on travaille dans des appareils, on garnit le bain, par exemple pour 100 kilogrammes de peigné, avec 20 à 30 kilogrammes de sulfate de soude et la quantité nécessaire de colorant, on porte au bouillon, on ajoute l'acide sulfurique (4 à 6 kilogrammes) dilué à l'aide de l'appareil à gouttes, puis on cuit encore trois quarts d'heure jusqu'à épuisement. On ajoute ensuite au moyen de l'appareil à gouttes les quantités de bichromate, d'acide sulfurique et lactique indiquées plus haut et on fait bouillir trois quarts à une heure pour développer. Au développement du *brun au chrome RO* il est préférable de faire tirer d'abord le colorant avec 20 kilogrammes de sulfate de soude et 5 kilogrammes d'acide acétique avant d'ajouter l'acide sulfurique qui achève l'épuisement avant le développement.

On obtient des couleurs encore plus solides en développant dans un second bain.

Le *Noir dianile HW* constitue un nouveau colorant recommandé pour la teinture des mi-laines. Il teint le coton en bain neutre plus fortement que la laine ; par combinaison avec le noir au chrome B et le jaune dianile G et nuançage avec le vert de naphtaline, le bleu carmin breveté A, ou le bleu dianile G, on obtient sur mi-laine un beau noir identique sur les deux fibres. On teint sur mi-laine dans des bains aussi courts que possible avec addition de 20 à 30 kilogrammes de sulfate de soude et à une température voisine de l'ébullition. Pour la mi-soie on teint avec addition de 2 kilogrammes de savon, 200 grammes de soude et 10 kilogrammes de sel marin.

La soie reste plus claire que le coton.

Le *Noir dianile CR* convient en première ligne pour la teinture du coton et c'est surtout comme développement au rouge azophore PN qu'il présente de l'intérêt, car les nuances noires bleuâtres et solides au lavage qu'il fournit sont, d'après les fabricants, d'une beauté que l'on ne peut obtenir par un procédé semblable avec aucun des noirs se trouvant sur le marché. Le colorant est également précieux comme fond pour noir d'aniline ; en outre, il donne par diazotation et développement à la soude des bleus foncés solides qui méritent une attention particulière. Le *noir dianile CR* convient pour la teinture du coton en pièces et en fils ainsi que pour la bourre; il donne aussi de bons résultats pour la teinture des mi-laines, car en bain neutre il teint toujours le coton plus fortement que la laine, de même que dans la teinture de la mi-soie il teint le coton plus fortement que la soie. On teint le coton au bouillon pendant une demi-heure à une heure en employant, par 100 kilogrammes de tissu de coton, 600 à 1000 litres d'eau, avec 5 kilogrammes de soude caustique à 40° B_6 et 15 à 20 kil. de sel que l'on ajoute de préférence après un certain temps. On emploie 6 kil. de colorant pour les teintures en bain froid comme noir direct ou traitement consécutif au chrome et cuivre. Pour finir on traite la teinture lavée en bain frais avec :

2000 à 3000 litres d'eau,
2 kilogrammes de bichromate de soude ou de potasse, et
3 » de sulfate de cuivre pendant 1/4 à 1/2 heure à 80°

La notice publiée sur ce sujet par les Farbwerke Höchst donne encore les renseignements nécessaires pour le développement au rouge azophore, le remontage en aniline ainsi que pour le développement à la soude, la teinture de la mi-laine et de la mi-soie. Une carte d'échantillons montre l'emploi que l'on peut faire des *couleurs Janus*, dont nous avons parlé dans notre précédente revue, pour la teinture du coton en bourre. Voici les indications que donnent à ce sujet les fabricants :

I. Teinture. — Pour dissoudre les colorants Janus, on les empâte de préférence avec un poids égal d'acide acétique à 30 %; après quelque temps on les dissout dans l'eau bouillante. La teinture s'effectue suivant l'installation dont on dispose, dans des chaudières en cuivre ou des barques en bois. On teint dans une quantité d'eau égale à 12-15 fois le poids de la marchandise. Suivant le degré de dureté de l'eau, on acidule le bain avec trois quarts à un litre et demi d'acide acétique à 3 % pour 1000 litres d'eau, et on garnit ensuite avec 3 à 4 kilogrammes de fluorure de chrome. Si l'on opère dans des chaudières ou des appareils en cuivre, on ajoute de plus 50 grammes de rhodanate d'ammonium par 1000 litres d'eau afin de prévenir l'influence fâcheuse du métal. On entre la marchandise dans le bain et on en favorise l'imprégnation et la pénétration par un bouillon préalable d'un quart d'heure environ avec le mordant. On arrose la bourre avec le colorant et on ajoute après un quart d'heure pour les couleurs pleines 15 à 25 kilogrammes de sel ou 30 à 50 kilogrammes de sulfate de soude ; on fait bouillir en tout une heure à une heure et demie, et on laisse tirer encore pendant une demi-heure. On lave ou, si l'on veut fixer consécutivement, on essore.

II. Fixation. — On entre la marchandise teinte dans un bain garni de tannin. On manœuvre un quart à une demi-heure, on ajoute, en travaillant bien, la solution étendue d'acide sulfuriqueet de sel d'antimoine, on chauffe doucement, puis on fait bouillir 1/4 à 1/2 heure, on lave et on essore.

Un autre carnet d'échantillons des *Farbwerke Höchst* nous montre l'emploi des *couleurs Janus* et des *couleurs dianile* pour la teinture des tissus de coton pour confection.

Signalons encore le carnet qui concerne les *étoffes bicolores* pour vêtements de laine et coton teints aux *couleurs à l'acide* et aux *couleurs Janus*, ainsi que les *couleurs directes pou rétoffes et laine renaissance et coton*. Ces cartes, établies avec le plus grand soin, renferment non seulement

les échantillons des nuances que l'on peut obtenir, mais encore tous les renseignements pour l'emploi des couleurs dont il est question. Nous mentionnerons encore en terminant les *couleurs mode du drap pour dames*, présentées d'une manière fort originale, qui fait bien ressortir la valeur des diverses nuances obtenues.

Les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* présentent sous le nom de *Rouge solide PR extra* un nouveau produit rentrant dans la catégorie des couleurs acides pour laine ; cette couleur a l'avantage de bien égaliser et fournit avec 3 % de colorant un beau rouge-rose assez foncé ; on teint sur bain additionné de 10 % de sel de Glauber et de 4 % d'acide sulfurique.

Le *Rouge solide PR* trouvera aussi son l'emploi dans l'impression de la laine et de la soie.

Le *Violet Victoria 4BS* et le *Bleu azoïque acide 6B* de la même maison sont aussi des couleurs pour laine d'une bonne égalisation et d'une solidité moyenne.

L'*Alizarine-cyanine WRN en pâte* est un produit homogène destiné à remplacer, pour la teinture de la laine en bleu foncé, le mélange des marques WRR et WRB ; sa nuance tient le milieu entre celles de ces deux marques et le nouveau colorant couvre un peu plus. On mordance la laine avec 3 % de bichromate de potasse et 2 % de mordant d'antimoine, puis on teint avec 10 % de colorant sur bain additionné de 2 à 2 1/2 % d'acide acétique ; on obtient ainsi un très beau *bleu foncé*.

Les *Farbenfabriken Bayer* ont introduit récemment dans le commerce une nouvelle marque de leurs *Bleus diazoïques* employés comme substituts d'indigo : le *Bleu indigo diazoïque II*. Ce nouveau colorant dérive de la benzidine et se distingue par la solidité à la lumière des nuances qu'il fournit par diazotation et traitement avec le développateur A ; il surpasserait sous ce rapport, au dire des fabricants, l'indigo fixé sur coton ainsi que les autres produits diazotables du commerce.

Le *Rouge Benzo SG* est aussi une couleur de benzidine qui se distingue par une bonne solidité aux acides ; on teint le coton avec ce produit en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 1/2 % de soude calcinée et l'on obtient avec 1 1/2 % de colorant un joli rouge rosé.

Voici encore un dérivé de la benzidine : l'*Orangé Pluton G*, recommandé aussi pour sa bonne solidité à la lumière ; ce colorant, qui peut être employé avec avantage pour la teinture du coton, de la mi-soie et de la soie, donne des nuances crème à orangé vif. Pour la teinture de la mi-laine on l'emploiera de préférence en mélange avec d'autres couleurs. Diazoté et copulé avec le « benzonitrol, l'orangé Pluton G donne des nuances brunes d'une bonne solidité au lavage.

Le *Noir Pluton FB* est encore destiné à la teinture du coton et de la mi-laine. Sur coton il résiste spécialement bien aux acides ; mais son principal emploi sera probablement la teinture de la mi-laine, car, même à une température élevée, il ne teint pas la laine plus fortement que le coton ; en bain froid ou tiède, il ne se fixe pas sur laine, tandis qu'il teint bien le coton. On pourra aussi l'employer pour la mi-soie (soie et coton). On teint la mi-laine pendant une heure en bain bouillant additionné de 20 % de sel de Glauber et le coton en bain renfermant en outre 1 % de soude calcinée.

Les *Bruns Pluton NB et GG* sont deux nouvelles marques de Brun Pluton se rapprochant beaucoup par leur propriétés de la marque R dont nous avons parlé dans une de nos précédentes Revues (1) ; il est spécialement recommandé pour la teinture du coton.

Le *Vert foncé Benzo GG* se distingue de l'ancienne marque B par une nuance plus jaune et plus claire ; il est destiné à la teinture du coton et se prête mal à celle des tissus mélangés.

Le *Vert brillant Benzo B* donne sur coton des nuances très pures ; les teintures faites avec ce produit dépassent ce que l'on peut obtenir soit avec les mélanges, soit avec les couleurs vertes pour coton, pour ce qui concerne la solidité à la lumière.

Les *Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer et C°* ont depuis deux ans et demi, ainsi que d'autres maisons, indiqué une nouvelle méthode pour la production de teintures solides au lavage sur coton, qui consiste à traiter certaines teintures avec la « p-nitraniline diazotée » ou le « benzonitrol ». Ils avaient obtenu jusqu'ici le jaune, l'orange, le vert et le brun ; aujourd'hui ils complètent cette gamme par le noir et offrent à leur clientèle sous le nom de *Noir Benzonitrol B et T* deux colorants qui fournissent : le premier une nuance *bleu noir*, le second un *noir foncé* qui peut être avivé au moyen du bleu méthylène. La solidité au lavage de la marque T est un peu inférieure à celle de la marque B qui elle-même est égale sous ce rapport aux meilleurs noirs obtenus par diazotation.

Nous signalerons encore une matière colorante noire de la même maison : le *Noir Diamant 2B* qui fournit une nuance noire avec un beau reflet bleu, aussi vif que le « noir de Campêche ». Il est recommandable de l'employer soit seul, soit en mélange avec la marque F pour la production de nuances noir-vif d'après la méthode de teinture, en un seul, bain et traitement subséquent au bichromate de potasse. La solidité de cette nouvelle marque envers un foulonnage fort et sous le décatissage à vapeur humide est un peu inférieure à celle des anciennes marques.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1899, p. 170.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Dissolution aqueuse	Dissolution aqueuse additionnée de HCl en excès	de NaOH en excès	de Na^2CO^3 en excès	Solution dans H^2SO^4 concentré
Cyanol FF	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre violette	Bleu	Jaune verdâtre	Rouge violet à reflets verdâtres disparaissant peu à peu	Violette très légèrement	Jaune
Brun mi-laine TD	»	Poudre noire	Brun	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet bleuâtre
Noir Oxydiamine SVN	»	»	Violet rouge	Rougit, puis précipite	Rougit, puis précipite	Rougit	Bleu
Noir anthracène au chrome EF	»	»	Violet	Rougit	Bleuit	Bleuit	Bleu gris
F	»	»	»	»	»	»	»
5B	»	»	»	Rougit, puis précipite	Rougit	Bleuit	Violet
Erythrine C	»	Poudre rouge brun	Rouge Eosine	Pas de changement	Brunit	Pas de changement	Violet rouge
Jaune solide Diamine ARR	»	Poudre brun clair	Jaune	Pas de changement	Devient plus foncé, puis précipite	Devient plus foncé, puis précipite	Violet brun
Noir Zambèse D	Action Gesellschaft für Anilin fabrikation Berlin	Poudre brun noir	Violet rouge	Rougit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Bleu vert
Bleu indigo Zambèse R	»	Poudre noire	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Bleuit légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Vert bleu
Carmin Guinée B	»	Poudre brun foncé	Rose	Violet, puis précipite	Jaunit	Pas de changement, puis se décolore	Violet bleu
Vert foncé Benzo GG	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre noire	Vert	Bleuit	Bleuit	Pas de changement	Violet bleu
Vert brillant Benzo B	»	»	Vert bleu	Vert	Violette légèrement	Pas de changement	Gris noir
Rouge Benzo SG	»	Poudre brune	Rouge	Pas de changement, puis précipite complètement	Violette très légèrement, puis précipite partiellement	Pas de changement	Violet rouge terne
Rouge solide extra PP	»	»	Rouge violet	Pas de changement	Jaunit	Pas de changement	Bleu
Brun Pluton NB	»	»	Brun	Pas de changement, puis précipite	Devient plus foncé, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet rouge-brun
GG	»	»	»	»	»	»	Violet rouge
Noir Pluton FR	»	Poudre noire	Violet gris	Bleuit très légèrement.	Bleuit très légèrement	Pas de changement	Bleu
Orangé Pluton G	»	Poudre brun jaune	Jaune, précipite	Précipite	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet rouge brillant
Noir Diamant 2B	»	Poudre noire	Violet rouge, puis dépose	Pas de changement, puis dépose	Bleu	Pas de changement, puis dépose	Bleu
Violet Victorin 4BS	»	Poudre brun rouge	Violet	Rouge brun	Rouge brun	Rouge brun	Violet rouge
Bleu acide diazoïque 6B	»	Poudre noire	Bleu	Rouge brun	Rouge brun	Rouge brun	Violet lilas
Bleu indigo diazoïque H	»	»	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Bleuit	Pas de changement	Gris violet

NOUVEAUX COLORANTS

Par **M. Ch. Gassmann.**

Planche VIII.

L'étude des acides naphtylènediaminedisulfoniques a mené MM. Kalle et Cie vers une nouvelle série.

De même que la métaphénylènediamine est un élément formant des bruns, les métanaphtylènediamines se combinent aux tétrazoïques de la série benzidinique en donnant des colorants bruns très intenses, à l'instar des dérivés azoïques de la métaphénylènediamine. Toutefois, le pouvoir colorant de ces couleurs directes pour coton est bien plus prononcé, de sorte qu'avec des pourcentages relativement faibles on arrive à des nuances très nourries.

Le brun naphtamine 2 B (Kalle et Cie, Creil et Biebrich) fait partie de cette série.

L'échantllon n° 1 de la planche VIII a été teint sur satin de coton avec 3 °/₀ de ce colorant en présence de 20 °/₀ de sulfate de soude et de 2 °/₀ de carbonate sodique.

Comme on peut le constater, le brun naphtamine 2 B est remarquable, à part son intensité, par sa solidité au lavage, aux alcalis et aux acides. Il paraît être un des colorants les plus appréciables de la série des bruns directs. D'autre part, il peut servir avec avantage comme colorant mi-laine.

L'échantillon 2 de la planche VIII rentre dans la même série.

Le coton a été teint avec :

2,25 °/₀ de brun naphtamine R (Kalle)
20 » de sulfate de soude
2 » de carbonate de soude,

rincé, puis traité par 2 °/₀ de paranitrodiazobenzène (paranitraniline diazotée). Dans une des revues précédentes nous avons décrit en détail les méthodes de copulation des colorants directs.

Citons pour mémoire l'origine de ce procédé, Les Farbwerke Hoechst, à l'époque du lancement de leur noir dianile, colorant du genre :

Benzidine tétrazotée < Acide amidonaphtolsulfonique S / Métaphénylènediamine

il y a environ trois ans, avaient recommandé le développement des teintures de ce noir, susceptible de ce combiner à un corps diazoïque en raison des résidus métaphénylènediamine et amidonaphtolique, par un passage en bain diazoïque de la paranitraniline. Vinrent ensuite le brevet Bayer et celui de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes qui suivaient en réalité sur une vaste échelle l'idée primitive des Farbwerke Hoechst. Etant données la solidité des nuances brunes obtenues, on a appliqué ce procédé à tous les colorants susceptibles d'entrer en réaction avec un corps diazoïque. On peut s'expliquer la solidité à l'eau rehaussée des colorants copulés ainsi, par le fait de l'agrandissement notable qu'a subi la molécule du colorant ; et, d'autre part, l'intensité augmentée tient également à ce fait.

Ce sera surtout dans l'industrie de la teinture du velours, où l'on était forcé d'avoir recours au brun Bismarck, lorsqu'on voulait obtenir des tons foncés ne déchargeant pas au frottement, que ce procédé trouvera une application étendue. Jusqu'à présent, on se plaignait du manque de conformité des nuances dans l'application du développement par copulation ; toutefois, il faut espérer que, de même que l'exploitation des couleurs à glace a vu des inconvénients pareils surmontés, cette méthode relativement moins compliquée trouvera moyen de se perfectionner.

Le brun naphtamine R de l'échantillon précité a été développé, selon ce procédé, au paranitrodiazobenzène, et les teintures obtenues selon la méthode décrite en détail dans une de nos revues précédentes, sont très solides au lavage, aux alcalis et aux acides. Le brun naphtamine R est également un excellent colorant mi-laine.

L'échantillon 3 de la planche VIII constitue encore un spécimen de la série des bruns naphtamine dans leur marque 4G (Kalle). Outre que ces différents bruns sont d'excellents colorants directs pour coton et mi-laine, ils s'appliquent également très bien comme colorants mi-soie. L'échantillon en question est une teinture du brun naphtamine 4 G sur mi-soie. Le bain de teinture est monté à raison de :

2 °/₀ de colorant (du poids de la fibre)
12 grammes de sulfate de soude } par litre de bain
5 » de carbonate de soude } par litre de bain

Entrer à 60° C., monter à l'ébullition, bouillir 1/2 heure et rester encore vingt minutes.

Echantillon 4 de la planche VIII. — Le premier noir artificiel a été le noir azoïque des Farbwerke Hoechst (identique avec le bleu-noir B de la Badische Anilin und Sodafabrik) découvert par Limpach en 1882 (acide β-naphtylamine mono-ou-bisulfo-azo-α-naphtylamine-azo-β-naphtol-sulfo R) qui n'a pas réussi beaucoup, n'étant pas un noir absolu.

Vinrent ensuite les noirs naphtol B et 6B en 1885 (Cassella et Manufacture lyonnaise) qui surent détrôner dans beaucoup de cas l'extrait de campêche. Simultanément l'Actiengesellschaft für Anilinfabrikation découvrit son noir pour laine : un aminoazoïque. Etant donné le fait que les aminoazoïques sont des colorants plus intenses que les oxyazoïques, Weinberg fut amené à la découverte du noir naphtylamine D (Manufacture lyonnaise) en 1888. Ce colorant se distingue aussi par le fait que, dans les tissus mi-laine, il ne teint pas le coton, et qu'il permet ainsi l'obtention de certains effets.

Appartiennent à la série du noir naphtol : le noir Victoria B ; à celle du noir naphtylamine et du noir pour laine (qui a l'inconvénient de se décomposer à l'ébullition en donnant une azine, étant un aminoazoïque de la paratolyl-β-naphtylamine) : le noir jais (Bayer, 1888) (un dérivé de la phényl-α-naphtylamine), le noir anthracite découvert par Rosenstiehl en 1889 (un aminoazoïque dérivé de la diphénylmétaphénylènediamine). Prenant comme amine à diazoter l'acide paraminosalicylique, Lauch et Krekeler préparèrent le noir diamant, qui est une couleur à mordant.

Jusqu'à ce moment on n'avait pas songé à faire des colorants disazoïques noirs autres que les primaires. Hoffmann, en 1891, découvrit dans le noir naphtol 12 B le premier colorant disazoïque secondaire noir, représenté par la formule :

HO AzH²
$C^6H^5Az^2$ — [naphtalène] — Az^2 — [benzène] — AzO^2
NaO^3S SO^3Na

Le *noir à l'acide 4ANC.* (Kalle, Creil-Biebrich) est un produit ayant quelque analogie avec ce colorant. Il se distingue par sa solidité remarquable à la lumière, au lavage et aux alcalis.

L'échantillon 4 de la planche VIII a été teint avec :

3 2/3 % de noir à l'acide 4ANC
10 % de sulfate de soude
4 » d'acide sulfurique.

Ce produit constitue l'un des noirs les plus solides.

La série des noirs n'est pas encore épuisée ; les Farbenfabriken vorm. Bayer ont introduit dans le marché leur noir pour laine N4B, qui vise, comme tous les noirs, à détrôner le noir au campêche.

L'échantillon de la planche VIII a été teint de la façon suivante :

5 % de noir pour laine N4B (Bayer),

ont été dissous d'un coup dans le bain de teinture chauffé à 60° R. On entre la marchandise humectée préalablement, on monte à l'ébullition en 1/2 heure, on fait bouillir 1 heure, puis on ajoute au bain bouillant en plusieurs portions :

3 % d'acide acétique dilué avec de l'eau.

On fait marcher ensuite jusqu'à ce que le bain soit épuisé. Le noir pour laine N4B est solide aux acides, au frottement et à la lumière. Sous ce dernier rapport, il surpasse le noir au campêche.

L'échantillon 6 de la planche VIII a été obtenu en teignant le coton pendant 1 heure à l'ébullition avec :

3 % de brun Pluton R (Bayer)
20 » de sulfate de soude
1 » de carbonate de soude.

Les teintures de ce colorant sont caractérisées par leur vivacité, leur intensité, leur solidité à l'eau et à la lumière, ainsi que par la résistance de ce produit aux acides, qui désigne le brun Pluton B comme apte à servir dans la teinture des chaînes.

Ce colorant est également utilisable dans la teinture des mi-laines.

L'échantillon de la planche VIII a été obtenu sur coton en teignant pendant 3/4 d'heure au bouillon :

7 % de noir diazo 2B (Bayer) }
20 » de sulfate de soude } Pourcentages ayant rapport à la masse du bain de teinture
1 » de carbonate de soude }

Manœuvrer encore 1/2 heure sans vapeur, rincer.

Diazoter de la manière décrite avec :

3 °/₀ de nitrite de soude
9 » d'acide chlorhydrique ordinaire.

Rincer et développer avec du développeur A (Bayer). Ce noir constitue un des plus beaux noirs bleutés de son genre ; il est joliment bleuté, résiste bien au lavage, à la lumière et à l'air. Pour des secondes mises on diminue la quantité de colorant d'un tiers.

L'échantillon 8 *de la planche VIII* a été obtenu en teignant le coton à l'ébullition :

6 °/₀ de bleu-noir direct 2B (Bayer)
15 » de sel de Glauber
1/2 » de carbonate de soude.

Ce colorant donne des noirs bien plus vifs et plus bleutés que l'ancienne marque B ; il est susceptible de donner tous les noirs imaginables par combinaison avec les noirs directs E ou RW, surtout étant donné son prix très économique. Ce dernier fait permet son application à l'obtention de bleus-marine peu coûteux sur coton en laine, en nuançant ensuite avec des colorants basiques.

On obtient par exemple des tons gris avec 2,5 °/₀ de bleu noir direct 2B, en nuançant ensuite avec 0,25 °/₀ de violet de méthyle 6B et 0,15 °/₀ de bleu méthylène BB sur le bain de rinçage.

Planche IX.

L'échantillon 1 *de la planche IX* est une teinture de Bruns de Hesse 2BN à 2 1/2 °/₀ (Leonhardt) en présence de sulfate de soude et de carbonate de soude.

L'échantillon 2 *de la planche IX* a été obtenu en teignant le coton avec :

5 °/₀ de gris de Hesse S (Leonhardt),

en présence de sulfate de soude et de carbonate de soude.

Echantillon 3 *de la planche IX.* — Cet échantillon est teint, comme toutes couleurs directes, avec 3 1/2 °/₀ de brun Mikado (Leonhardt).

L'échantillon 4 *de la planche IX* est une teinture directe du brun pour coton Az (Manufacture lyonnaise de matières colorantes) à 3 °/₀ au sulfate et au carbonate de soude, développé au nitrazol ou à la paranitraniline diazotée. Selon le procédé étudié en détail dans une de nos revues précédentes, il a fourni *l'échantillon* 5 *de la planche IX.*

L'échantillon 6 *de la planche IX* a été teint directement avec

3 °/₀ d'orangé brillant direct R (Manufacture Lyonnaise).

Le résultat de la copulation à la paranitraniline diazotée ou au nitrazol est résumé dans *l'Echantillon 7 de la planche IX.* Toutes ces teintures copulées se distinguent par une belle intensité et par une excellente solidité au lavage.

L'échantillon 8 de la planche IX représente une teinture en diaminogène B (Manufacture lyonnaise) copulée avec diamine selon le procédé détaillé donné dans notre revue d'avril dernier.

Comme nous l'avons remarqué, la production de ce noir n'attaque nullement la fibre et par cela même le noir à base de diaminogène semble représenter une oncurrent sérieux du noir d'aniline.

Les Farbwerke Mülheim lancent leur bleu Eboli 2R, qui est un colorant substantif pour coton. Le coton est teint au bouillon pendant 1 heure avec addition de 10-30 °/₀ de sulfate de soude ou de sel marin. Ce colorant tire également en bain alcalin. On obtient avec 2 1/2 °/₀ déjà, des tons indigos grisâtres assez foncés. Les teintes obtenues sont solides à l'alcali, aux acides, au soufre, au frottement et au repassage. Sur laine, ce produit fournit des bleus solides au foulon à 40° C ; on le teint alors en présence d'acétate d'ammoniaque et de sulfate de soude. Le bleu Eboli 2R rend également très bien comme couleur mi-laine ; on teint en présence de 20 °/₀ de sulfate de soude pendant 1/4-1/2 heure à l'ébullition, puis 3/4 d'heure à 1 heure sans vapeur.

Etant donnée sa solidité sur laine, il doit pouvoir servir avec avantage en impression selon la formule suivante.

30 grammes de bleu Eboli 2R, faire cuire avec
300 » de british-gum.
500 » d'eau, refroidir et
30 c. cubes d'ammoniaque,
15 grammes d'oxalate d'ammoniaque,
45 » de glycérine.
1000 grammes

On vaporise une heure sans pression, on lave et on sèche.

Impression sur soie

30 grammes de bleu Eboli 2R,
380 » de gomme anglaise,
545 » d'eau, faire cuire, ajouter après refroidissement
30 cc. cubes d'ammoniaque,
15 grammes d'oxalate d'ammoniaque.

1000 grammes

On vaporise une heure avec un quart de kilogramme de pression ou sans pression, on lave et sèche.

Le Bleu Eboli 2R peut être rongé à la poudre de zinc ainsi qu'au sel d'étain et à l'acétate d'étain ; ce dernier rongeant se prête particulièrement bien aux rongés colorés, d'après le procédé suivant :

30 grammes de matière colorante (voir ci-dessous),
135 c. cubes d'acide acétique,
75 » d'eau,
190 grammes d'eau de gomme 1 : 1,
450 » de rougeant acétique (voir ci-dessous),
120 » de tannin acétique 1 : 1.

1000 grammes

Rongeant

600 grammes de dextrine, empâtée avec
600 » d'acétate d'étain à 22°Bé, ajouter
30 » d'acide citrique.

Vaporiser une heure sans pression ou avec un quart de kilogramme de pression, passer en émétique (3 grammes par litre d'eau) et rincer.

Pour les rongés colorés on peut employer les colorants suivants :

Jaune d'acridine, Homophosphine, Orangé d'acridine nouveau R, Rouge acridine B, 2B, 3B, Pyronine G.2G, Safranine G extra, etc.

Rongeant a la poudre de zinc

100 grammes d'eau de gomme 1 : 1,
55 » de poudre de zinc,
22 c. cubes de bisulfite de soude à 38 %,
10 » d'ammoniaque,
5 » de glycérine.

Vaporiser une heure avec un quart de kilogramme de pression, passer à l'acide dilué, laver.

Solidité à la lumière : Pareille à celle des Bleus substantifs connus.
Solidité au lavage : On obtient des teintes solides au lavage ; ces teintes supportent un foulage au savon neutre à 40°Bé sans dégorger sur le blanc.
Solidité à la transpiration : Bonne.
Solidité à la poussière et l'alcali : Bonne.
Solidité au repassage : Devient un peu plus rouge, mais revient après refroidissement.
Solidité à l'acide : Bonne à l'acide acétique et sulfurique.
Solidité au décatissage : Bonne, ne change pas en 1 heure à 1 kilogramme de pression.

La série des nouvelles couleurs directes est loin d'être épuisée. Nous avons déjà vu quelques représentants intéressants de la série des couleurs naphtamine (Kalle). Parmi celles-ci nous remarquons le bleu naphtamine indigo RE, donnant à 2,75 % sur coton, teint comme les couleurs directes, diazoté et copulé :

avec le développeur KA. . + β-naphtol, des nuances très intenses bleues-noires.
» l'éther de naphtylamine + » » » indigo foncé.
» le développeur KC. . + métaphénylènediamine, des nuances noires.
» » » KH. . + toluylènediamine » » » .

D'autre part, les teintures en bleu-indigo naphtamine R sont susceptibles d'être copulées et développées aussi, à l'aide de la paranitraniline diazotée, en donnant des bruns nourris très solides. La solidité des bruns et des noirs de développement ci-dessus est très bonne, surtout au lavage.

Le bleu-naphtamine foncé R présente une marque plus vive, un peu analogue, en plus rouge, au bleu pur diamine. On le teint en présence de sel marin ou de sulfate de soude (5-25 %) selon l'intensité à obtenir.

Tous ces colorants dérivent de l'acide K que nous avons mentionné différentes fois. Ces produits se distinguent par leur fort rendement et par la facilité avec laquelle ils permettent le rongeage.

Les bruns naphtamine existent en plusieurs marques 4G,2G, RE, B et 2B. Ils ont le caractère général des échantillons des bruns naphtamine de la planche VIII et se prêtent très bien à la teinture du coton, des mi-laines et des mi-soies. Ils se rongent facilement en un bon blanc avec la couleur suivante :

160	grammes	d'amidon,	390	grammes	d'acétate d'étain à 25°Bé,
55	»	de dextrine blanche,	230	»	de sel d'étain,
100	»	d'eau,	40	»	d'acétate de soude.
25	»	d'acide citrique,			

Après impression, sécher et vaporiser quatre minutes sans pression.

Lorsqu'il s'agit d'enlever les fonds bruns en jaune, ajouter à la recette ci-dessus :

75 grammes d'extrait de graines de Perse.

Le noir naphtamine RE a les mêmes caractéristiques ; il se développe par diazotation et par combinaison avec les développeurs et donne des nuances allant du bleu au noir.

Le bleu indigo Zambèze R est un bleu direct de l'Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation qui, diazoté et développé au β-naphtol, fournit des bleus de cuve très appréciables dans le tissage en raison de leur solidité supérieure à l'eau. Il a l'avantage de ne pas craindre la présence du cuivre.

Les Farbenfabriken Bayer offrent leur diazo-bleu indigo-M qui se traite comme le bleu précédent au développeur A, et dont ils vantent la solidité à la lumière. Il se ronge bien au sel d'étain.

On n'a rien fait de bien brillant jusqu'à présent dans la série des verts directs. Le vert benzo brillant B de Bayer paraît présenter un progrès sous ce rapport, surtout lorsqu'on le remonte avec du bleu turquoise G. On le teint avec 10-15 °/₀ de sulfate de soude. Le remontage se pratique à raison de 25 °/₀ de bleu turquoise et de 1 °/₀ d'acide acétique ordinaire pour une teinture à 4 °/₀ de vert benzo brillant B.

Les tentatives faites pour obtenir des rouges directs solides aux acides, à l'encontre du rouge Congo, ont mené les Farbenfabriken Bayer à la découverte de leur rouge benzo SG qui pourrait bien être un azoïque de la série de la primuline ou de la déhydrothiotoluidine, vu que les réducteurs le rongent en jaune. Comparé aux autres rouges solides aux acides, tels que les rosophénines qui sont des analogues du rouge Saint-Denis, le rouge benzo SG se distingue par son rendement.

A l'encontre des rouges rosophénine, qui sont maigres, la rosophénine-géranine de la Clayton Aniline Cy rend bien.

On teint, en allant doucement vers le bouillon, pour des roses moyens, avec 1 °/₀ de colorant sur un bain contenant 1 kilogramme de sel marin dans 30 litres d'eau.

Solidité à l'alcali	Bonne.
» aux acides	» .
» au chlore.	Mauvaise.
» au savon.	Teinte le blanc.

Les rouges chlorantine 4B et 8B de la Société pour l'Industrie chimique de Bâle sont des rouges directs résistant à une solution de chlorure de chaux à 1° Bé. On les teint avec 15-20 °/₀ de sulfate de soude et 5 °/₀ de savon ou 3 °/₀ de carbonate de soude.

La série des jaunes directs nous donne deux nouveaux produits : les jaunes de stilbène G et 6 G de la Clayton Aniline Cy. Ces jaunes donnent des nuances intenses à 1 1/2 °/₀ déjà, solides aux acides, aux alcalis et au chlore. Ils ressemblent au jaune chloramine.

L'orangé de stilbène 4R fait partie de la même série. On obtient des orangés assez nourris à 1/4 °/₀ ; il se comporte comme les jaunes dont il est le complément, sans être, toutefois, solide aux acides.

La même maison lance le brun durophénine V, genre noir Vidal. Le bain est monté à raison de 5-15 °/₀ de colorant, 2 1/2-7 1/2 °/₀ de sulfure de sodium et de sel marin. On entre le coton à froid et on va à l'ébullition. Employer aussi peu d'eau que possible. Fixer ensuite dans un bain à

2 °/₀ de sulfate de cuivre,
2 » de bichromate de potasse.

Le coton y est manœuvré pendant vingt minutes.

La série des bruns directs nous montre d'abord le brun dianol T et le brun-noir dianol (Levinstein) qui se distinguent par le fait qu'une ébullition des teintures avec une solution de bichromate de potasse à 1 °/₀ les rend solides au lavage. Ce sont des bruns très intenses.

Les bruns Pluton R, NB et NG (Bayer) que nous avons vus plus haut, se distinguent par leur intensité, surtout lorsqu'on les a développés par copulation avec la paranitraniline diazotée.

Vient encore se ranger dans cette série l'orangé Pluton G (Bayer) recommandable comme couleur substantive en raison de sa solidité à l'eau. Il est susceptible de se combiner avec la paranitraniline diazotée en fournissant de beaux bruns rougeâtres.

La série des couleurs Pluton contient un noir, le noir Pluton FR, qui se distingue par sa faci-

lité à égaliser sur mi-laine et par sa solidité aux acides sur coton. Sur mi-laine on le teint au bouillon pendant une heure, puis sans vapeur sur un bain monté avec

8 % de noir Pluton FR (pour un noir intense et une première mise),
et 20 » de sulfate de soude.

Pour coton, on suivra la même marche sur un bain préparé avec

20 % de sulfate de soude, et 1 % de carbonate de soude.

La Manufacture Lyonnaise recommande l'emploi simultané du noir naphtol SV qui ne teint que la laine avec le noir oxydiamine EVN ne prenant que sur coton pour les noirs mi-laine. Teindre la laine avec 5-7 % de noir naphtol SV sur bain bouillant acidulé ; après épuisement, rincer et remonter le coton à froid sur un second bain garni avec

20 grammes de noir oxydiamine EVN,
2 » de sulfate de soude,

par litre. Cette méthode est intéressante uniquement par le fait que le teinturier ayant pris le tissu comme étant de pure laine, s'aperçoit après teinture que certaines fibres ne sont pas teintes et qu'il peut corriger ce défaut en remontant ensuite. Le noir oxydiamine D est recommandé pour la teinture du jute. A 3 %, il fournit sur cette fibre des noirs corsés.

Le nérogène D est un nouveau développeur pour des couleurs diazotées sur fibres, s'appliquant surtout au noir Zambèse D de l'Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation. On teint le coton avec 1 % de noir Zambèse D et on diazote les teintures ; on rince. On développe dans le bain suivant :

90 grammes de nérogène D, dissous à la température ordinaire avec
300 » d'eau,
90 » d'acide chlorhydrique à 20°Bé.

On ajoute cette solution au bain de développement et on y met 300 gr. de carbonate sodique.

Le nérogène fournit des noirs bleuâtres dans les cas où la toluylène diamine donne des bruns.

Jusqu'à présent on n'avait que des bruns et des bruns-noirs développables à la paranitraniline. Les noirs benzonitrol B et T (Bayer) font exception et fournissent des noirs corsés solides.

Les noirs immédiats de la Manufacture Lyonnaise sont des produits genre noir Vidal, qui se distinguent par leur facilité à égaliser et par leur grande solidité.

Parmi les couleurs pour laine unissant facilement, citons les rouges de Biebrich à l'acide 3G, B, 2B et 4B. On peut les entrer sans crainte en bain bouillant. Les teintes obtenues sont d'une excellente résistance à l'acide sulfureux, au frottement, à l'acide et à la lumière.

Le carmin de Guinée B de l'Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation est un rouge pur unissant bien, solide à l'alcali, au soufre et à la lumière. Il en est de même des violets 4BS et de l azobleu acide 6B (Bayer).

La Manufacture Lyonnaise a perfectionné le cyanol en mettant sur le marché la marque EF qui est plus vive que le cyanol extra. Ce colorant est un bleu très pur, solide aux alcalis.

Parmi les couleurs nouvelles au chrome pour laine, relevons les noirs anthracène au chrome F et 5B (Manufacture Lyonnaise) qui sont des noirs azoïques du genre noir diamant, et l'alizarine-cyanine MRN, un bleu très solide, analogue aux alizarines cyanines MRR et MRB, bien connues, tout en couvrant plus.

L'alizarine-héliotrope R est une couleur d'alizarine donnant avec des mordants d'alumine de beaux tons héliotropes sur coton. On imprime la couleur

100 grammes d'alizarine, d'héliotrope R en pâte,
150 » d'acétate d'alumine à 20°Bé,
50 » d'acétate de chaux à 15°Bé,
700 » d'épaississant acide d'amidon.

La solidité à la lumière est meilleure que celle des couleurs basiques, la solidité au savon est moyenne. Ce produit peut servir à l'impression de la laine comme couleur acide.

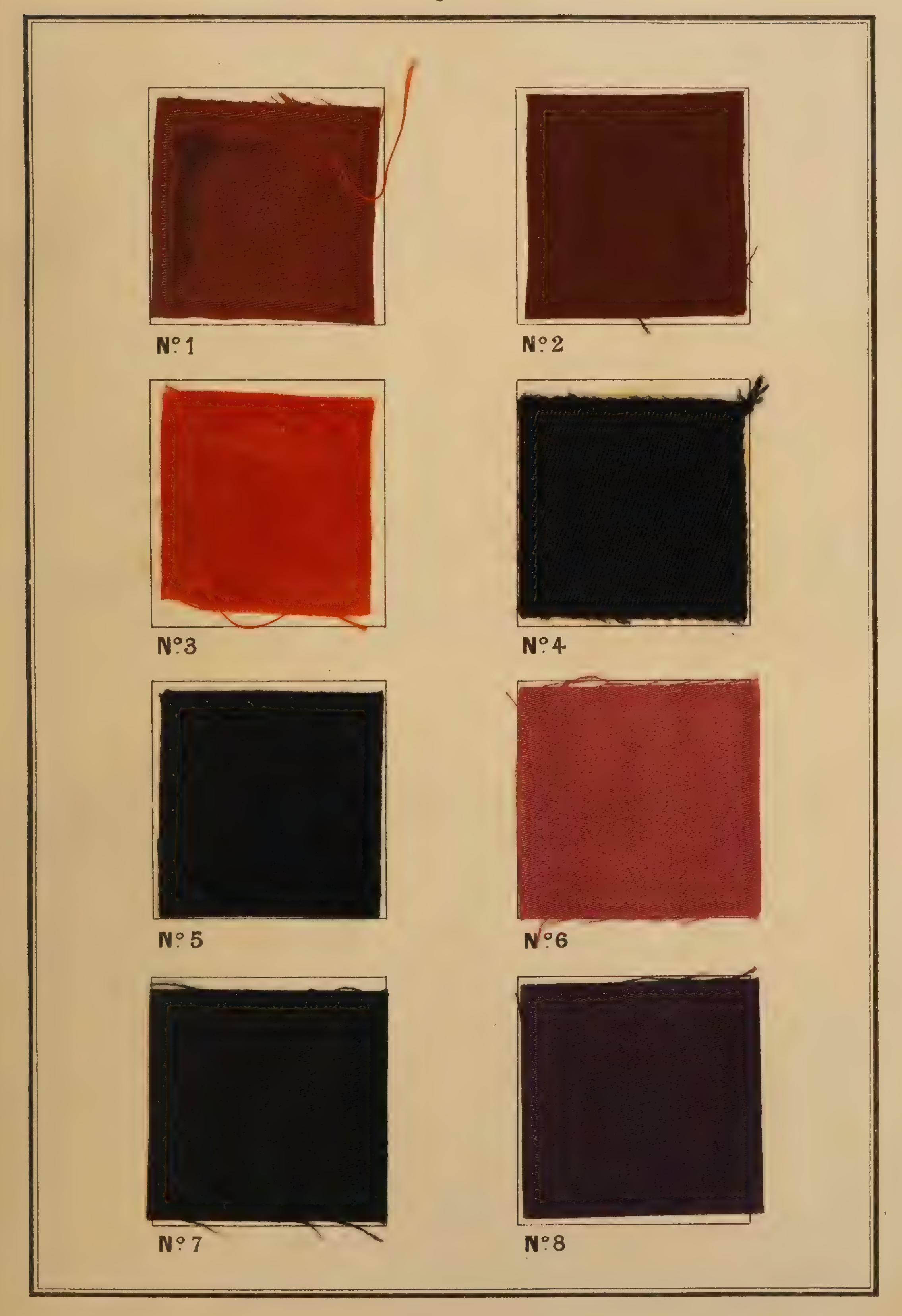
Nous ne pouvons pas encore juger de l'avenir de ce colorant, qui n'est pas doué tout-à-fait des propriétés de solidité requises dans la série des alizarines.

Burtchell et Gibo (Mulhouse) lancent un colorant jaune pour laine, la chromoflavine G, très verdâtre, très solide au foulon, à la lumière, à l'eau et au décatissage. Elle tient le milieu, comme nuance, entre la tartrazine et le jaune à base d'extrait de Cuba, et se distingue surtout par sa facilité à égaliser.

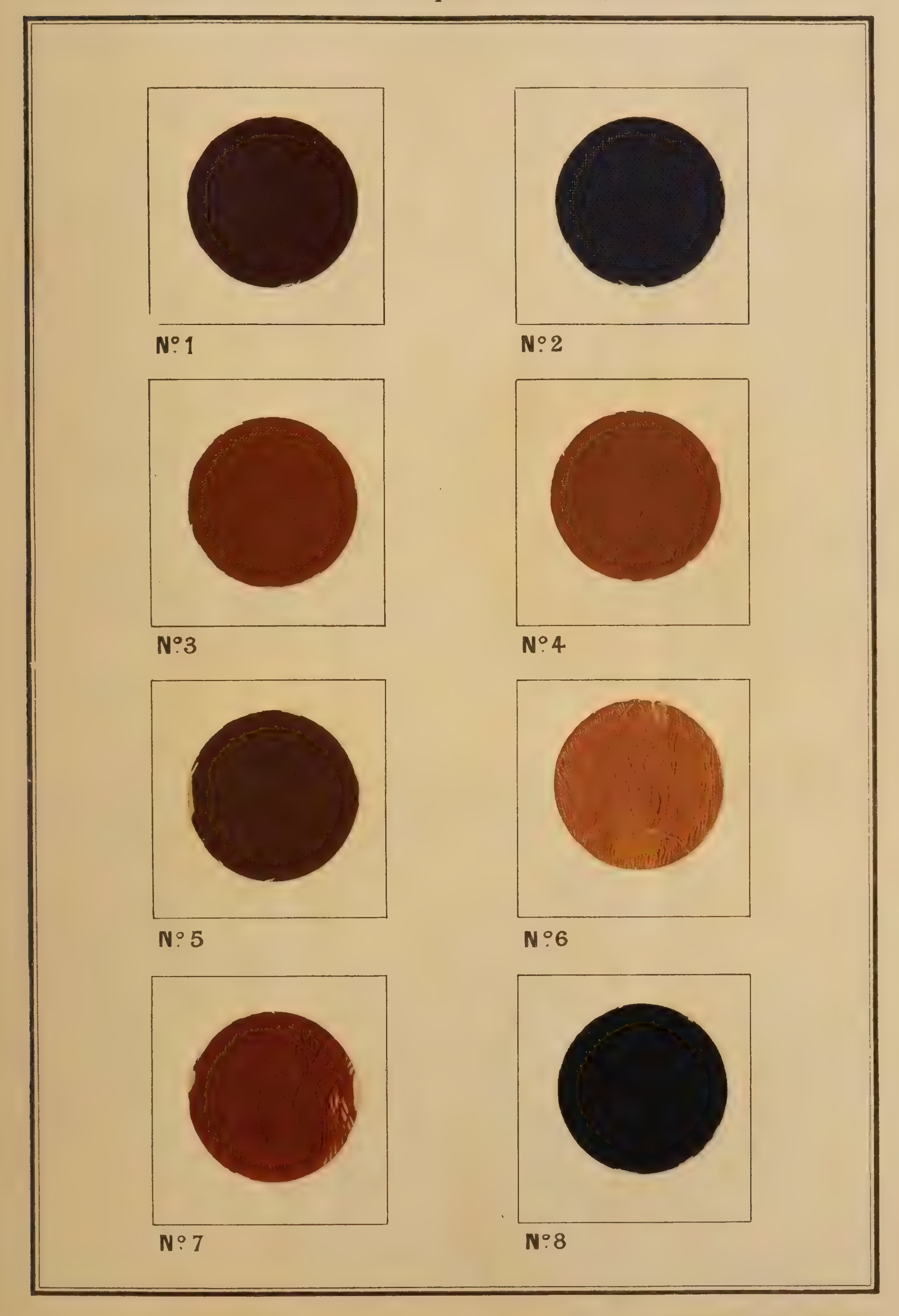
En impression Vigoureux, elle donne de très beaux jaunes solides à raison de 50 grammes par litre en présence de fluorure d'aluminium ou d'acétate de chrome. En teinture, on teint en bain acide d'abord, puis on vire sur le même bain au bichromate de potasse, ce qui permet l'emploi de cette couleur dans la teinture de la pièce, ou on teint sur laine mordancée au chrome.

Les propriétés précieuses, grand teint, de ce produit lui réservent un certain avenir.

MONITEUR Scientifique du Dr. Quesneville



MONITEUR Scientifique du Dr. Quesneville





REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber** (1)

(*Suite*)

Essence de gayac

On n'est pas encore bien fixé sur l'origine botanique de l'essence de bois de gayac.

D'après quelques auteurs, l'arbre qui fournit l'essence de gayac serait le *Cæsalpina melanocarpa* Gr.) dénommé par les indigènes de l'Argentine guajacan ou quebracho negro.

D'autres l'attribuent à un bel arbre de la famille des zigophyllées, le *bulnesia sarmienti*, décrit par Grisebach en 1875 (2), connu par les natifs sous le nom de Palo santo ou bois saint. Mais les voyageurs qui décrivent la flore argentinienne attribuent indifféremment les noms vulgaires de Palo Santo et de guajacan au *guajacum officinale*, *guajacum sanctum* et à une zygophyllée du Chili décrite, par Ruiz et Pavon, sous le nom de *Porliera hygrometrica*.

D'après une communication récente du Dr E. Paetzold, premier assistant à l'institut pharmaceutique de Strasbourg (3), la question serait aujourd'hui définitivement tranchée en faveur du *Bulnesia sarmienti* (Lor.) grand arbre de 15 à 20 mètres de hauteur, de la famille des zygophyllées, ayant beaucoup de ressemblance avec le *guajacum off.*, très abondant dans les provinces d'Oran et de Gr. Chaco, en Argentine, particulièrement sur les bords du Rio Bermejo affluent du Paragay.

Essence de girofles

E. Erdmann a publié sur cette essence un travail qui comprend quelques faits nouveaux que nous résumons ici (4) :

I. *Traitement de l'essence de girofles par la potasse caustique.* — L'essence traitée pour extraction de l'eugénol par une lessive de potasse froide ou tiède laisse un résidu qui, à côté du caryophyllène, contient des composés oxygénés. Ceux-ci ne peuvent être éliminés que par un traitement à la potasse alcoolique.

Ainsi, en traitant 125 grammes d'essence de girofles de poids spécifique 1.0519 à 20°,5 distillant sous 8 millimètres de pression entre 123 et 145°, par une solution chauffée à 50°C de 45 grammes de potasse en plaques dans 900° d'eau, on a obtenu un résidu de poids spécifique 0,9895 à 21°C, qui, agité à nouveau avec de la potasse concentrée d'abord à 1 : 2 puis 1 : 1, a donné un liquide de densité 0,9086 à 18°. Ce résidu contenait encore 8.3 °/0 d'oxygène. Il pesait environ 25 grammes.

Traitée de la même manière, l'essence de tiges de girofles laisse un résidu hydrocarboné de caryophyllène pur.

Le résidu de l'extraction par la lessive de potasse que l'auteur dénomme *échappés* a été agité avec son volume de potasse aqueuse à 1 : 1 et le double de son volume d'alcool. La liqueur s'échauffe spontanément d'environ 12°C. On l'a chauffée au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure environ, puis étendue d'eau et extraite à l'éther. La solution éthérée abandonne le sesquiterpène tandis que la lessive alcaline retient deux corps : de l'eugénol qui se sépare par addition d'acide, que l'on a extraite à l'éther et identifié par son dérivé benzoylé fondant à 69-70° et de l'acide acétique, caractérisé par son sel d'argent. On n'a pas trouvé d'acide formique. L'auteur s'est assuré que le dérivé acétylé contenu dans l'essence est plus abondant dans les fractions bouillant à plus haute température.

II. *Présence de l'acéteugénol dans l'essence de girofles.* — Il était probable, d'après ces observations, que le corps oxygéné de l'essence n'était autre que l'acéteugénol. Pour s'assurer du fait, Erdmann a préparé de l'eugénol pur, par l'intermédiaire de son éther benzoylé. Cet eugénol bouillant à 123° sous 12 à 13 millimètres de pression, à 252 exactement sous la pression atmosphérique — toute la colonne mercurielle dans la vapeur — a été transformé par l'anhydride acétique en acéteugénol :

$d = 1{,}0842$ à 15° en surfusion
Point d'ébullition 145-146° sous 8 1/2 millimètres
Point d'ébullition 281 282° sous 752 millimètres

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1899, p. 313, et juillet 1899, p. 477.
(2) Voyez Schimmel, *bulletin*, avril 1898.
(3) *Ibid.*, octobre 1898, p. 30.
(4) *J. f. prakt. Chem.* 56, p. 143.

Cet éther est en grandes tables rhombiques (cristallisation dans l'alcool) à odeur aromatique agréable mais peu prononcée, entraînable par la vapeur d'eau, fondant à 29°C.

En refroidissant les échappés vers 0° et en y semant un cristal d'acéteugénol, le produit s'est concrété en une masse cristalline qu'on a essorée sur de la porcelaine. Le point de fusion 29-30° et la combustion ont identifié ces cristaux avec l'acéteugénol.

La proportion de cet éther dans les essences examinées peut être estimée, d'après le dosage de l'eugénol dans l'essence avant et après saponification, à 2,1 — 2,6 %.

III. *Présence d'un dérivé salicylique.* — Il y a longtemps que Scheuch avait signalé l'acide salicylique comme constituant de l'essence de girofles [1]. Cette assertion, combattue par Wassermann [2], paraît avoir été complètement oubliée.

En agitant l'essence de girofles avec de l'eau ou avec une solution froide de soude carbonatée, extrayant à l'éther cette lessive alcaline ou acidulée par SO^4H^2, on n'obtient aucun extrait donnant la réaction salicylique avec le perchlorure de fer. Il n'en est plus de même si l'on chauffe, même avec une solution de sel de soude. En traitant 200 grammes d'essence de girofles par 100 centimètres cubes de lessive de soude carbonatée à 10 % avec barbotage de vapeur d'eau au réfrigérant à reflux, l'auteur a séparé une solution alcaline jaunâtre d'où il a déplacé par l'acide sulfurique et extrait par l'éther une substance brune. Après purification par entraînement à la vapeur d'eau, nouvelle extraction à l'éther, il a obtenu, indépendamment de l'acide acétique, un acide solide, sublimable, fondant à 152°, identifié avec l'acide salicylique par transformation en tribromphénol, fondant à 120°, et par la réaction de la chrysamine (action du tétrazodiphényle donnant une couleur jaune teignant directement le coton).

Sous quelle forme l'acide salicylique est-il contenu dans l'essence de girofles ?

Comme on n'extrait ni par l'eau, ni par une lessive alcaline carbonatée ou caustique froide, aucune trace de dérivé salicylique, il est probable que les deux atomes d'hydrogène éthérifiables de l'acide salicylique sont occupés. On peut supposer par suite que c'est à l'état d'acétsalicyleugénol que l'acide salicylique est contenu dans l'essence ; mais cette hypothèse n'a pu être vérifiée.

L'acide salicylique n'existe d'ailleurs dans l'essence de girofles qu'en proportion extrêmement faible.

IV. *Autres substances contenues dans l'essence de girofles. Présence du furfurol.* — Les constituants précédemment caractérisés dans l'essence de girofles n'exercent assurément qu'une influence secondaire sur son odeur particulière. Celle-ci diffère de l'odeur d'un mélange d'eugénol et de caryophyllène en proportions convenables par un arome fruité qui paraît dû surtout à la présence de composés bouillant à plus basse température que la masse de l'essence, produits qui s'amassent dans les fractions de tête de rectification. Parmi ceux-ci l'aldéhyde furfurol et la kétone normal-amyl-méthylique ont été caractérisés récemment par les chimistes de Schimmel et C°.

Erdmann confirme la présence du furfurol, identifié par le point de fusion (95°C) et la combustion de la phénylfurfurazide et par la réaction de la xylidine de Schiff [3]. Il observe à ce sujet que l'on trouve dans la littérature plusieurs indications de réactions colorées de l'essence de girofles dues non à l'eugénol, mais au furfurol ; telles sont par exemple la plupart des réactions de Ihl [4]. L'essence de girofles contient probablement encore d'autres composés que ceux jusqu'ici isolés et caractérisés, et l'eugénol en particulier n'est pas le seul phénol de cette essence. Lorsqu'on entraîne par la vapeur d'eau l'eugénol brut isolé par la lessive alcaline, il reste dans l'alambic un résidu d'apparence résineuse, à caractère phénolique, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

De leur côté Schimmel et C°, antérieurement au travail d'Erdmann, ont isolé, des produits de tête de rectification de l'essence de girofles, une proportion sensible de furfurol qu'ils ont caractérisé par ses réactions : production de phénylhydrazone correspondante, formation d'un colorant avec l'acétate d'aniline, dédoublement en alcool furfurique et acide pyromucique. La présence du furfurol, dont l'odeur est faible et peu diffusible, n'explique pas l'odeur spéciale de l'es-

---

(1) *Liebig's Ann.* 125, p. 14.

(2) *Ibid.* 179, p. 369.

(3) *Berichte*, 20, p. 540. L'auteur décrit à ce sujet une réaction colorée du furfurol encore plus sensible que celle de l'acétate de xylidine. On dissout 5 grammes de β-naphtylamine dans 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et fait absorber un peu de ce liquide par du papier à filtrer. Au contact d'une solution de furfurol, on obtient sur ce papier une coloration bleue-rouge très intense pour une liqueur au dix millième, encore nette au cent millième. Avec l'essence de girofles, soit de clous, soit de tiges, la réaction est très marquée.

D'autres aldéhydes, particulièrement le citral, les aldéhydes salicylique et anisique donnent également des réactions colorées avec ce papier réactif, la première en rouge-orangé, les deux autres en jaune.

(4) *Chemiker Ztg.* 1889, p. 264 et 465.

sence de clous de girofles, qui se différencie nettement par un bouquet fruité particulier de mélanges artificiels, en proportions convenables, d'eugénol, de caryophyllène et de furfurol.

L'expérience démontrant que la substance spécifique à odeur éthérée existe en plus grande proportion dans les fractions légères de l'essence, les auteurs ont rectifié dans le vide plusieurs kilogrammes d'essence de clous de girofles. Ils ont constaté que ces fractions contiennent, à côté du furfurol, d'autres composés capables de s'unir aux bisulfites ; mais les dérivés bisulfitiques, en raison de leur consistance gommeuse, n'ont pu être séparés. On a rectifié les fractions légères à plusieurs reprises et la fraction principale, bouillant entre 150 et 155°, a été agitée avec une solution froide de permanganate. Ainsi débarrassée de furfurol elle a donné une huile bouillant à 151-152°, à odeur fruitée, dont l'analyse a conduit à la formule $C^7H^{14}O$. Ajoutée en faibles proportions au mélange d'eugénol-caryophyllène et furfurol, elle lui communique aussitôt l'odeur caractéristique de l'essence de girofles naturelle.

Le composé $C^7H^{14}O$ est assez résistant à l'oxydation. Cependant, attaqué à la température du bain-marie par le mélange chromique, il a donné de l'acide valérianique et des acides acétique et caproïque (en petite quantité). D'après ces produits de dédoublement oxydant, et d'après le point d'ébullition, il n'est pas douteux que l'on ait affaire à l'amylméthylkétone normale :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3.$$

On pourrait être surpris du rôle important joué par ce composé, qui n'existe qu'en fraction de centième dans l'odeur de l'essence de girofles, si l'on n'avait déjà plusieurs observations du même genre. Certains composés plus volatils, plus diffusibles, couvrent au premier abord le bouquet propre des constituants de beaucoup les plus importants d'une essence.

Rappelons comme exemples l'essence de Wintergreen et l'essence de bouleau, toutes deux contenant plus de 95 °/₀ de salicylate de méthyle, et dont l'odeur est cependant très différente ; l'essence de menthe poivrée américaine, dont une trace de sulfure diméthylique modifie le bouquet, etc.

Il semble d'ailleurs exister dans l'essence de girofles, d'autres composés encore, bouillant en dessous de l'eugénol ; mais ils ne paraissent pas jouer un rôle important comme modificateurs du parfum de l'essence.

Essence d'heracleum

On sait que Zincke a isolé, il y a une quarantaine d'années, de l'essence des fruits d'*heracleum sphondylium* l'alcool octylique normal $C^8H^{18}O$ qui s'y trouve sous forme d'acétate et de caproate. Les chimistes de Schimmel et C° ayant eu récemment en mains l'essence fraîchement distillée de cette ombellifère ont préparé l'aldéhyde octylique jusqu'ici inconnu.

Cet aldéhyde possède une odeur pénétrante, rappelant celle de l'œnanthol. Il bout à 60-63° sous 10 millimètres de pression. Sa densité à 15° = 0,827.

L'acide octyl-β-naphtoquinonecinchonique, obtenu d'après Dœbner à l'aide de la β-naphtylamine et de l'acide pyruvique, est en cristaux blancs déliés, fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 234°. La combinaison avec l'iodure de phosphonium fond à 115°5 (1).

Essence de jaborandi

Les mêmes auteurs ont distillé récemment les feuilles du jaborandi (piper reticulatum), dont l'essence a été employée en médecine, en injections sous-cutanées (2). Ils en ont isolé, en assez grande quantité, un stéaroptène qu'ils avaient déjà signalé, il y a une dizaine d'années, fondant, après cristallisation dans l'alcool, à 28-29°C. Ce corps paraît être un hydrocarbure oléfinique car il absorbe, en solution dans l'éther de pétrole, des proportions sensibles de brome.

Essence de jasmin

A. Verley a communiqué à l'Académie des sciences (3) un travail sur l'extraction et la synthèse du principe odorant de la fleur de jasmin.

On sait que ce principe ne peut pas être isolé par distillation de la fleur à la vapeur d'eau. On l'obtient par la méthode dite d'enfleurage, en le faisant absorber par un corps gras et l'extrayant ensuite de la pommade obtenue au moyen d'alcool.

Pour l'isoler sous forme analytique, Verley a extrait d'abord la pommade de jasmin au moyen d'huile de vaseline et il a ensuite traité ce véhicule, qui s'était chargé du parfum, par l'acétone. Après évaporation de l'acétone, il lui est resté une huile rougeâtre, à forte odeur de jasmin. Rectifiée dans le vide, cette huile fournit une fraction passant vers 100-101° sous 15 millimètres de mercure, qui a donné à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $C^9H^{10}O^2$. Densité à 0° = 1,292.

---

(1) *Bulletin Sch. et C°*, avril 1899.
(2) *Ibid.*
(3) *Monit-Scient.* 1899, p. 233.

A l'oxydation ménagée, ce corps a donné de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques, ainsi que de l'aldéhyde formique.

Traité par une solution d'acide oxalique, il donne de l'alcool styrolénique : $C^6H^5 . C^2H^3 (OH)^2$ ou $C^6H^5 . CH . OH - CH^2 . OH$.

De ces faits l'auteur a conclu que le corps qu'il avait isolé de la pommade de jasmin est le méthylènacétal du phénylglycol :

$$C^6H^5 . C^2H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH^2 .$$

Il a produit ce composé, le *Jasmal*, synthétiquement, en condensant l'alcool styrolènique (ou phénylglycol) avec de l'aldéhyde formique, en présence d'acide sulfurique. Le produit de condensation est une huile bouillant sous 12 millimètres de mercure à 101°, bouillant à 218° sous la pression ordinaire.

Densité à 0° = 1,334
$n_{(D)}$ = 1,519

En remplaçant l'aldéhyde formique par d'autres aldéhydes, on obtient par le même procédé des homologues du *Jasmal* dont l'odeur rappelle également le jasmin.

Ces résultats n'ont pas été confirmés par A. Hesse et F. Müller (1). Ces chimistes ont isolé par une méthode analogue à celle de Verley le principe odorant de la pommade de jasmin obtenue par enfleurage ; seulement, au lieu de purifier l'extrait par rectification dans le vide, ils ont préféré entraîner la partie volatile par la vapeur d'eau. Ils pensent que la séparation d'avec les résines est plus exacte et que ce mode de distillation altère moins l'essence. Ils ont basé sur leurs expériences un procédé pour déterminer la valeur de la pommade de jasmin et déceler ses falsifications éventuelles.

La traduction de ce travail devant paraître prochainement dans ce recueil, nous nous bornons à en extraire les conclusions.

D'après A. Hesse et F. Müller, l'essence volatile extraite de la pommade de jasmin ne contiendrait pas de traces décelables de phénylglycolméthylènacétal, composé regardé par Verley comme principe odorant spécifique du jasmin.

Les principaux constituants en poids de cette essence seraient l'acétate de benzyle et l'acétate de linalyle ; mais l'odeur propre du jasmin serait due à deux composés encore inconnus, existant en très faible proportion dans la fleur, environ 25 grammes ensemble pour 1 000 kilogrammes de fleurs.

Dans un second mémoire, Hesse et Müller (2) donnent comme composition approchée de l'essence volatile de jasmin :

Acétate de benzyle	65 %
Acétate de lynalyle	7,5
Alcool benzylique	6
Autres composés odorants	5,5
Linalol (avec peut être encore d'autres alcools analogues ou des phénols)	16

Les chimistes de Schimmel et Cᵒ (3) qui, de leur côté, ont étudié l'essence volatile extraite de la pommade de jasmin et qui ont réussi à produire une essence de jasmin artificielle dont la composition est tenue secrète, confirment les indications de Hesse et Müller en ce qui concerne la présence des acétates de benzyle et de linalyle dans l'essence de jasmin naturelle. Ils disent n'y avoir pas trouvé de corps offrant les propriétés du *Jasmal* de Verley.

Essence de feuilles de laurier

Le dernier bulletin de la maison Schimmel et Cie contient une courte note sur l'essence extraite des feuilles de laurier. Il s'agit vraisemblablement des feuilles du *laurus nobilis*, vulgairement laurier sauce. Par distillation, ces feuilles ont fourni une petite quantité d'une essence plus lourde que l'eau d'où l'on a extrait, par agitation avec une lessive alcaline, de l'eugénol identifié par son dérivé benzoylé fondant à 70°C. On connait déjà, parmi les constituants de cette essence, le pinène et le cinéol.

Essence de lavande

L'essence de cette labiée, qui embaume de parfums si suaves les contreforts de nos Alpes méridionales, a servi récemment de champ-clos aux tenants de la fabrication et du commerce routiniers des essences, et aux partisans de la parfumerie nouveau jeu, scientifique, outillée de laboratoires et servie par des chimistes connaissant leur métier.

(1) *Berichte d. d. ch. G.* 1899, p. 565.
(2) *Berichte d. d. chem. G.* 1899, p. 779.
(3) *Bulletin*, d'avril 1899.

L'essence de lavande appartient en effet très précisément à la catégorie d'essences contenant comme principe odorant spécifique un composé bien défini dont la proportion, déterminée par un dosage, peut servir de norme à la qualité de l'essence. Dans l'espèce, les commerçants scientifiques soutiennent que l'essence de lavande ne vaut qu'en raison de sa teneur en acétate de linalyle, ou plus simplement de sa teneur en éthers, l'acétate de linalyle étant le seul composé à fonction éther qu'on ait isolé jusqu'ici de cette essence, et, dans tous les cas, celui qui y domine de beaucoup. D'autres intéressés, commerçants et producteurs, proclament la fausseté de cette allégation. Pour eux, la potasse alcoolique est un réactif trompeur qu'on ne saurait mettre en parallèle avec le nez d'un vieux négociant en essences.

Pour le prouver, le vieux négociant, doublé d'un chimiste ingénieux, a envoyé à un scientifique deux échantillons d'essence de lavande habilement fraudée par adjonction d'un éther artificiel approprié (1). Le scientifique a éventé la fraude et caractérisé dans les essences soumises à son expertise la présence de succinate d'éthyle, composé peu odorant, altérant peu le parfum de l'essence de lavande et correspondant, par son indice de saponification, à trois fois son poids d'acétate de linalyle.

Le scientifique a dès lors complété ses prescriptions relatives à la recherche des falsifications (2) dans l'essence de lavande indiquant une méthode pour déceler la présence de composés élevant artificiellement le coefficient d'éthérification (3).

Nous pensons inutile de retracer les détails de cette querelle. Disons seulement que nos savants les plus autorisés en la matière, Charabot (4) Haller, directeur fondateur de l Institut chimique de Nancy, entre autres, combattent avec les chimistes de la maison Schimmel et Cie, élèves de Teimann et de Wallach, le bon combat contre les routiniers et les fraudeurs.

On n'accusera pas le *Moniteur Scientifique* de défendre ces derniers s'il fait quelques réserves à l'absolutisme des chimistes analystes. Pas plus qu'il n'est *scientifique* de coter la qualité d'un vin, en n'invoquant que l'analyse chimique sans tenir compte de la dégustation — ou, pour prendre une comparaison plus adéquate, pas plus qu'on ne peut juger de la bonté, de la finesse du rendement en parfumerie d une essence de menthe *uniquement* par sa teneur en menthol — on ne doit apprécier la valeur d'une essence de lavandes *uniquement* par sa teneur en acétate de linalyle.

Il faudrait pour cela :

1° Que l'on connût tous les constituants de l'essence de lavande — ce qui n'est pas prouvé.

2° Que l'acétate de linalyle fût le seul composé odorant contenu dans cette essence, ce qui n'est pas exact,

3° Que le ou les véhicules qui l'accompagnent, cinéol, pinène, géraniol, sesquiterpène, etc., restent en proportions réciproques invariables.

4° Que toutes les essences de lavande proviennent de la même variété ou race de plantes ; que le terroir, l'altitude, l'exposition n'aient aucune influence sur la suavité du parfum, ce que personne n'oserait soutenir.

5° Enfin que la distillation, faite avec des plantes fraîches, soit toujours conduite avec les cautèles voulues pour éviter la formation de produits de fermentation ou d'empyreumes à odeur désagréable et souvent très couvrante.

A notre avis, la prétention de l'analyste d'établir son diagnostic sur le seul dosage de l'acétate de linalyle est aussi *antiscientifique* que l'entêtement du routinier à méconnaître l'utilité d'un procédé analytique, alors qu'il est démontré qu'entre deux essences de même provenance botanique et géographique, distillées avec les mêmes soins, la plus riche en acétate de linalyle est réellement *supérieure,* en suavité et en rendement à l'usage, pour le parfumeur.

Pour préciser nos idées sur le rôle dévolu, dans l'examen des essences, à l'analyse chimique, il faut distinguer deux cas :

1° L'essence directe a par elle-même une odeur peu agréable ; mais elle contient un constituant (ou plusieurs) qui peut rendre des services en parfumerie, ou distillerie, soit en nature, après avoir été isolé et purifié, soit comme matière intermédiaire d'où l'art dérivera, par éthérification ou par une transformation chimique quelconque, un corps odorant nouveau.

Tel est, par exemple, le cas de l'essence de lémongrass, envisagée comme matière première du citral — avec lequel on fabriqnera de l'ionone —, de l'essence de géranium de l'Inde, d'où l'on extraira le géraniol dont l'agréable parfum rosé est masqué dans l'essence brute par d'autres constituants dont l'odeur s'harmonise mal avec celle du géraniol. Définissons l'essence de géranium de l'Inde : un bouquet naturel mal réussi. Isolons le géraniol de ce mélange incohérent, et, en l'associant artificiellement à des parfums harmoniques, nous en tirerons un parti bien supérieur à celui que nous pouvons tirer de l'essence qui le contient.

---

(1) *Monit. Scient.* 1897, p. 881.

(2) *Monit. Scient. loc. cit.*

(3) C'est toujours la lutte du laboratoire municipal contre le laitier ou le marchand de vin. Plus le premier perfectionne ses méthodes d'analyse, plus l'autre devient ingénieux pour parer sa fraude.

(4) *Actualités ehimiques*, 1897, p. 293.

La valeur d'une semblable essence peut être rigoureusement fixée par le dosage de la substance utile, citral ou géraniol, au même titre que la valeur d'un goudron est déterminée par sa teneur en hydrocarbures aromatiques et en phénols, la valeur d'une écorce de quinquina par sa richesse en alcaloïdes.

En s'arrogeant ici la tâche exclusive de conclure, de la teneur dosée en produit utile à la valeur de l'essence, l'analyste n'excède pas son droit. L'empirique de métier, négociant ou producteur, est absolument mal fondé à le lui contester. Bien plus, il serait insensé de ne pas profiter des enseignements que l'analyste peut lui donner sur le choix des terrains, des races à cultiver, des époques de récolte, etc., au même titre que le cultivateur de betteraves qui refuserait de tenir compte des teneurs en sucre déterminées dans ses jus.

2° Le second cas à considérer est celui d'une essence destinée à être utilisée directement en parfumerie. Ici le problème se complique : nous sommes, suivant les essences auxquelles nous avons affaire, en présence d'inconnues plus ou moins nombreuses.

a) Essences dont le parfum est attribuable *surtout* à un individu chimique bien caractérisé, dont l'odeur spécifique se perçoit nettement du commencement à la fin de l'évaporation. Nous admettons que ce constituant, au parfum prédominant, est accompagné de corps peu odorants qui, en modifient peu l'odeur, quelles que soient leurs proportions respectives.

Il n'est pas douteux que l'analyse chimique soit appelée ici encore à donner à l'expert les plus précieuses indications ; mais peut-elle prétendre à déterminer seule la valeur de l'essence pour le parfumeur ?

Reprenons l'exemple de l'essence de lavande qui se rattache nettement au groupe d'essences que nous envisageons. L'expérience démontre qu'une essence à 30 °/₀ d'acétate de linalyle peut rendre au parfumeur de meilleurs services — si les composés qui l'accompagnent laissent prédominer constamment le parfum de cet éther — qu'une essence plus riche, disons à 35-40 °/₀, où se trouverait, même en minime quantité, un corps odorant disharmonique, un empyreume, dont l'odeur pourra devenir, à un moment donné, plus couvrante, et dénaturer le parfum de l'acétate de linalyle.

S'en tenir seulement au résultat de l'analyse pour comparer deux essences de lavande nous semble une hérésie qu'un parfumeur connaissant son métier, et que nous supposerons en même temps imbu d'idées scientifiques et ami du progrès, n'admettra jamais.

Il faut ici que l'analyste se double d'un dégustateur, comme pour l'appréciation d'un vin.

Le premier dosera l'éther au parfum spécifique ; il décélera la falsification éventuelle de l'essence, ou la reconnaîtra comme loyale et marchande. Le second lui donnera une note de délicatesse, de suavité ; il lui appliquera, pour estimer sa juste valeur, un coefficient de plus ou moins value, pour des motifs olfactifs, pour des raisons de goût qui échappent aussi bien à la discussion qu'à l'analyse chimique.

b) Reste la catégorie des essences dont le bouquet résulte de l'association, de la superposition de parfums propres à deux ou plusieurs constituants odorants peu ou point connus. Avec les progrès de la chimie des terpènes, le nombre de ces essences va en diminuant ; il en est néanmoins encore beaucoup, et non des moins recherchées. Pour celles-ci, l'homme de métier, dont l'habitude a affiné le goût, perfectionné les sensations olfactives, reste assurément le meilleur juge, l'analyste passant tout-à-fait à l'arrière plan.

Essence de lavande d'Espagne. — Charabot a examiné (1) une essence de lavande de provenance espagnole, à caractères nettement différents de ceux de l'essence de France : poids spécifique plus élevé, déviation à droite, teneur en éthers très faible (3 °/₀), par contre riche en constituants alcooliques. Du produit de saponification des fractions lourdes, l'auteur a isolé du bornéol.

Les chimistes de Schimmel et Cie (2) ont pu caractériser, dans l'examen de la lavande française, la présence du géraniol qu'ils soupçonnaient depuis longtemps. De la fraction bouillant entre 110 et 120° sous 13 millimètres de pression, ils ont isolé, au moyen du chlorure de calcium, une faible quantité d'huile identifiée par son diphényluréthane fondant à 82°.

Il est probable que le géraniol existe sous forme d'éther dans l'essence primitive ; mais la proportion de cet alcool dans l'essence de lavande est si faible qu'il a été impossible d'isoler son dérivé en nature.

Essence de lémongrass (andropogon citratus)

L'essence de lémongrass ou verveine de l'Inde est le produit de distillation des parties vertes de l'andropogon citratus. On s'accorde aujourd'hui à attribuer l'essence de citronnelle à l'*A. nardus L.* ; l'essence de palmarosa ou de géranium de l'Inde à l'*A. Schœnanthus*, l'essence de Vetiver aux racines de l'*A. muricatus R.*

---

(1) *Bulletin Soc. chim.* (3) 17, p. 378.
(2) *Bulletin semestriel* d'avril 1898.

Cette essence, devenue en tant que matière première du citral un article de commerce important, a fait l'objet d'une étude très détaillée de W. Stiehl (1).

Les indications discordantes des auteurs en ce qui concerne l'aldéhyde de l'essence de lémongrass permettaient de supposer que le citral n'est pas le seul aldéhyde contenu dans cette essence. F. D. Dodge (2) a le premier isolé de l'essence de lémongrass un aldéhyde qu'il dénomme citriodoric-aldehyd (citriodoraldéhyde ou citriodoral).

W. Semmler, en comparant l'aldéhyde *citral*, extraite industriellement depuis 1888 de l'essence de lémongrass par Schimmel et Cie, avec l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ *géranial*, obtenu par oxydation du géraniol pur (extrait de l'essence de palmarosa) conclut à l'identité des deux produits citral et géranial (3).

Hefelmann (4) arrive à des résultats identiques, de même, que F. Tiemann et F. W. Semmler (5) qui attribuent au géranial et au citrol-géranial les formules de constitution suivantes :

géraniol $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.CH^2.CH = CH.C \begin{matrix} \nearrow CH.CH^2.OH \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$

géranial ou citral $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.CH^2.CH = CH.C \begin{matrix} \nearrow CH.COH \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$

Ph. Barbier et L. Bouveault publient à la même époque (6) un travail sur les alcools $C^{10}H^{18}O$ et leurs aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ où ils déclarent que l'aldéhyde obtenu par oxydation du géraniol est identique à l'aldéhyde citriodorique de Dodge, qu'ils proposent de dénommer lémonal à cause de son abondance dans l'essence de lémongrass.

Ils montrent plus tard que cette essence doit contenir au moins deux aldéhydes acycliques $C^{10}H^{16}O$, dont l'un instable se transforme en l'autre par ébullition avec l'acide sulfurique étendu (7). Enfin, complétant ces recherches, Barbier et Bouveault concluent à la présence, dans l'essence de lémongrass, d'au moins 3 aldéhydes correspondant aux alcools en $C^{10}H^{18}O$.

1 Licaréol (linalol gauche)
2 Licarhodol g. (linalol inverti par les acides)
3 Lémonol (géraniol)

Dans l'intervalle, Doebner avait fait connaître un dérivé caractéristique du citral, l'acide α citral β naphto-cinchonique obtenu en condensant le citral avec l'acide pyruvique et la β naphtylamine. Ce composé en cristaux jaunes, fondant à 198°, donnait un moyen sûr d'identifier le citral.

D'un autre côté, Tiemann et Semmler tenaient l'aldéhyde de l'essence de lémongrass comme unique.

L'auteur du mémoire que nous analysons, W. Stiehl, a repris cette étude avec des moyens d'expérimentation grandioses. Les fractionnements de l'essence ont été faits sur 50 kilogrammes à la fois, par entraînement à la vapeur d'eau. L'examen préalable à montré que les diverses fractions conduisaient à des dérivés β-naphtocinchoniniques différents, confirmant ainsi la présence de plusieurs aldéhydes qu'il n'a pas été possible cependant de séparer par des fractionnements répétés dans le vide.

Cette séparation a été réalisée par l'intermédiaire des combinaisons bisulfitiques. Elle a conduit à trois aldéhydes bien caractérisés :

I. *Aldéhyde citriodorique de Dodge* (*citriodoral*). — On a séparé d'abord l'ensemble des aldéhydes de l'essence de lémongrass d'avec les non-aldéhydes (Cymène, limonène droit, dipentène) en agitant :

Essence de lémongrass	10	kilogrammes
Bisulfite de sodium à 45 °/0	20	»
Glace	10	»

La masse, qui se prend rapidement en une bouillie cristalline, a été aussitôt essorée, puis exprimée sous une presse bien refroidie. Le tourteau de bisulfite, dur comme pierre, a été broyé avec de l'eau glacée et, par addition de soude carbonatée on a remis en liberté le mélange d'aldéhydes. L'huile ainsi obtenue diffère par toutes ses propriétés du citral (géranial) et offre d'ailleurs tous les caractères d'un mélange.

On l'a soumise au traitement décrit par Dodge. On a agité 1 kilogramme de ce mélange avec 2 kilogrammes de bisulfite et 2 kilogrammes d'eau. Le liquide se prend bientôt en masse cristalline, qui, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, se liquéfie de nouveau et se sépare en une couche aqueuse limpide sur laquelle nage une huile. Cette dernière est mise de côté.

(1) *J. f. prakt. Ch.* 1898, pp. 51 à 101. — (2) *Am. Chem. J.*, 12 p. 553.
(3) *Berichte d. d. ch. G.* 24, p. 201. — (4) *Centr.* (1894) p. 45.
(5) *Berichte d. d. G. ch.*, 26, p. 2708, — (6) *Compt. rend.* 118, pp. 943-1050-1154 ; *Monit. scient.*
(7) *Compt. rend.* 122, pp. 84-86 ; *Monit. scient.*

La solution sulfitique, dont la réaction est alcaline, est purifiée soit par injection de vapeur d'eau, soit par extraction à l'éther. Traitée à froid par le sel de soude, elle ne se trouble pas; mais, à l'ébullition, ou sous l'action de la soude caustique à froid, le citriodoraldéhyde se sépare.

Cet aldéhyde bout à 108-109° sous 12 millimètres de pression, à 228-229° sous 760 millimètres; d à 20° = 0,8883. Indice de réfraction n_D = 1,48538 à 20°C.

La semicarbazone a été préparée d'après les indications de Thiele et Stange (1). Brute, elle fond à 134°, mais de nouvelles cristallisations font varier ce point de fusion qui n'a pas été obtenu constant. La combinaison β-naphtocinchoninique au contraire fond nettement à 204°C.

Le citriodoraldéhyde offre, vis à-vis du bisulfite, une allure caractéristique. Si l'on agite 1 partie de cet aldéhyde avec 2 parties de bisulfite et 2 parties d'eau, il se forme, avec mise en liberté de chaleur, une combinaison double d'où l'on peut régénérer immédiatement l'aldéhyde par addition de sel de soude. Mais si l'on chauffe au bain-marie ou qu'on abandonne la préparation à elle-même, le liquide s'éclaircit bientôt et le sel de soude n'en déplace plus, à la température ordinaire, trace d'aldéhyde. Il faut ou porter à l'ébullition, ou employer une lessive caustique. Le dérivé bisulfitique stable s'obtient par évaporation de la liqueur en longues aiguilles à éclat soyeux $C^{10}H^{16}O$, $2NaHSO^3$, très stables.

Le produit de condensation avec l'acétone a été préparé en dissolvant 50 grammes d'aldéhyde sec dans 200 centimètres cubes d'acétone anhydre, refroidissant à 0° et ajoutant une solution également refroidie de 2,5 grammes de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool absolu. Après 15 minutes de contact, on met fin à la réaction en ajoutant une dissolution de 10 grammes d'acide tartrique dans 50 centimètres cubes d'eau.

Après avoir chassé l'acétone et l'alcool par distillation, on sépare l'huile surnageant la solution tartrique. On la purifie par rectification dans le vide ou par sa combinaison bisulfitique.

Le citriodorylidénacétone $C^9H^{15}CH : CH.CO.CH^3$ bout sous 12 millimètres de mercure à 149-152°; d à 20° = 0,8980. Indice de réfraction à 20° = 1,52903. Sa semicarbazone est en minces feuillets fondant à 134-135° (cristallisation dans la ligroïne bouillant entre 105 et 140°).

II. *Citral (géranial)*. — En agitant 1 kilogramme du mélange des aldéhydes avec 2 kilogrammes de bisulfite concentré (40 à 50 %) et 2 litres d'eau et abandonnant le mélange à lui-même dans un local frais, on trouve au bout de 24 heures des cristaux baignant en partie dans la solution aqueuse, en partie dans une combinaison sulfitique huileuse. On isole par essorage et purifie les cristaux en les lavant à l'alcool et à l'éther. Il est facile d'en déplacer le citral à froid par le sel de soude.

Ce composé a été identifié avec le produit d'oxydation du géraniol préparé suivant les indications de Semmler. C'est bien le citral que Semmler, Tiemann et d'autres ont déjà caractérisé dans l'essence de lémongrass; toutefois, cet aldéhyde n'y forme qu'une petite proportion, environ 10 % du total des aldéhydes.

Le citral se comporte à l'égard du bisulfite tout autrement que le citriodoral. Si l'on agite 1 partie de citral avec 2 parties de bisulfite et 2 parties d'eau, il se forme rapidement, avec élévation de température, la combinaison aldéhyde-bisulfitique en beaux cristaux, d'où la soude carbonatée déplace à froid le citral; mais, que l'on abandonne à elle-même la préparation ou qu'on la porte pendant peu de temps à la température du bain-marie, le tout se résout en un liquide limpide, d'où l'alcali, même caustique et à l'ébullition, ne régénère plus l'aldéhyde. Ce fait s'explique, d'après Tiemann (2), par la transformation du dérivé bisulfitique en sel d'un véritable acide sulfonique.

III. *Allo-lémonal* (*licarhodal gauche de Barbier*). — Ce troisième aldéhyde, auquel Barbier et Bouveault attribuent la semicarbazone fondant à 171°, qu'ils ont obtenue, est contenu en grande quantité dans le produit huileux qui a échappé à l'action du bisulfite lors de la préparation du citral ou du citriodoral.

Pour l'extraire directement du mélange des aldéhydes, on opère comme pour l'extraction du citriodoral; mais, après la prise en masse cristalline, on continue à agiter fortement. En raison de la chaleur dégagée par la formation du dérivé bisulfitique soluble du citriodoraldéhyde bisulfite, le citralbisulfite se métamorphose en dérivé sulfoné et le dérivé bisulfitique de l'allo-lémonal, instable à cette température, se dédouble, en sorte qu'il suffit de séparer mécaniquement la couche huileuse d'aldéhyde et de la laver.

L'aldéhyde ainsi obtenu contient toujours une certaine proportion de l'alcool correspondant, probablement formé par l'action réductrice de l'acide sulfureux à la température élevée atteinte pendant la préparation. Pour le purifier on reprend l'allo-lémonal par le double de son poids de bisulfite et autant d'eau glacée. Le dérivé bisulfitique cristallisé aussitôt formé est recueilli, lavé à l'alcool, etc.

---

(1) *Ann. d. Chem.*, 281, p. 19.
(2) *Berichte d. d. ch. G.*, 26 p. 2710.

L'allo-lémonal bout à 117-119° sous 12 millimètres de pression et à 232-235° à la pression ordinaire. D à 20° = 0,9017. Indice de réfraction à 20° = 1,48306.

La semicarbazone correspondante fond à 169°. Le dérivé β-naphtocinchonique fond à 235°.

L'allo-lémonal se comporte très particulièrement avec le bisulfite. Lorsqu'on l'agite avec ce réactif, dans les proportions précédemment indiquées pour les aldéhydes concomitants, la combinaison s'opère lentement et en dégageant relativement peu de chaleur. Si l'on chauffe la préparation vers 60°, tout l'aldéhyde *se sépare*, et si l'on maintient au bain-marie pendant assez longtemps, se réduit progressivement en allo-lémonol.

L'allo lémonal est optiquement actif.

Voici les caractères comparés des trois aldéhydes extraits par l'auteur de l'essence de lémongrass :

	Citriodoral	Citral	Allo-lémonal
Point d'ébullition sous 12 millimètres. . .	108-109°	111-112°	117,5-119°
Point d'ébullition sous 760 millimètres . .	228 229	225-227°	233-235°
Poids spécifique à 20°	0,8883	0,8868	0,9017
Indice de réfraction $n_{(D)}$ à 20°	1,48538	1,48752	1,48306
Pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)}$ 100 millimètres . .	± 0°	± 0°	— 5°,5
Point de fusion de la semicarbazone . . .	134° (brut)	141° (brut)	169°
» du dérivé β naphtocinchonique. . .	204°	197°	235°
Point d'ébullition du produit de condensation avec l'acétone $C^{13}H^{20}O$	149-152°	143-145°	157-159°
Poids spécifique à 20°C dudit	0,8980	0,9037	0,9000
Indice de réfraction dudit	1,52903	1,52738	1,53150
Point de fusion de sa semicarbazone . . .	134 à 135°	110-112°	142-143°

Ces divers aldéhydes se transforment d'ailleurs aisément les uns dans les autres. Le citriodoral et l'allo-lémonal se métamorphosent aisément en citral, la forme la plus stable, par ébullition avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$. Cette transformation peut même être provoquée partiellement par l'acide sulfureux, si l'on emploie pour faire la combinaison bisulfitique un excès de bisulfite récemment préparé, c'est-à-dire à 50 % environ de $NaHSO^3$ au lieu de 35 % environ que contient la solution commerciale. Cette circonstance explique les différents résultats auxquels étaient arrivés les auteurs qui ont étudié l'essence de lémongrass.

La transformation inverse, métamorphose partielle du citral en citriodoral et allo-lémonal, s'obtient par ébullition de l'aldéhyde avec une solution d'acétate de sodium ou d'autres réactifs alcalins analogues.

En résumé, d'après Stiehle, l'essence de lémongrass serait constituée par :

15 à 20 % d'hydrocarbures
40 à 50 % de citriodoral (aldéhyde citriodorique de Dodge).
25 à 30 % d'allo-lémonal (licarhodal gauche de Barbier).
8 à 10 % de citral (géranial) de Tiemann et Semmler.

L'auteur cherche à établir, dans la suite de son mémoire, des formules de constitution pour les trois aldéhydes de l'essence de lémongrass. Cette question, unité ou triplicité des aldéhydes du lémongrass, offre un intérêt à la fois d'ordre scientifique et judiciaire, en raison d'un procès pendant en Allemagne entre les fabricants de l'ionone, d'après Tiemann, et une autre maison qui vend une essence de violettes préparée en partant des aldéhydes de l'essence de lémongrass prétendus autres que le citral (1). La place nous manque dans cette revue pour étudier cette question de constitution qui, d'ailleurs, paraît bien prématurée.

Stiehle dit avoir vainement cherché la méthylhepténone et le géraniol parmi les constituants de l'essence de lémongrass.

---

(1) D'après les résultats avancés par Stiehle, la maison Franz Fritzsche et Cie a pris un brevet français n° 279.210 du 25 juin 1898 pour un « *Procédé de préparation et de séparation d'aldéhydes de la forme* $C^{10}H^{16}O$, *autres que le citral* ».

Nous avons trouvé, dit le brevet, qu'on peut séparer ces divers aldéhydes en utilisant la façon différente dont ils se comportent en présence du bisulfite de soude. On procède de la façon suivante : On étend deux parties de solution de bisulfite de soude concentrée (50 %), avec deux parties d'eau et on y mélange une partie d'huile contenant des aldéhydes, d'huile de lémongrass par exemple. Il se forme une combinaison solide avec le bisulfite. En refroidissant, exprimant et décomposant par un acide ou un alcali, on obtient un ensemble d'aldéhydes. Si l'on effectue ces réactions en présence de l'alcool ou de l'éther, cet ensemble varie, par suite d'influences isomérisantes de l'agent acide ou basique.

La suite du brevet et le certificat d'addition du 2 septembre 1898, décrivent la séparation des aldéhydes, *citral*, *citriodoral* et *allolémonal*, basée sur les observations du mémoire de Stiehle, auquel le brevet se réfère d'ailleurs par anticipation.

Cette affirmation est formellement contestée par les chimistes de la maison Schimmel et Cie, Labbé et d'autres.

O. Dœbner (1) considère l'aldéhyde de l'essence de lémongrass comme unique. En comparant les poids d'acide citryl-β-naphtocinchonique obtenus en partant du citral pur ou de l'essence de lémongrass, il arrive à la conclusion que cette dernière contient 82 % de citral et qu'il n'y existe pas une proportion appréciable d'un aldéhyde différent. Sur une réponse de Stiehle (2), l'auteur déclare avoir préparé le citriodoral et l'allolémonal exactement d'après les prescriptions du mémoire que nous avons analysé plus haut. Or, le dérivé β-naphtocinchonique qu'il en obtient fond exactement à 197-198°, comme l'acide citryl β-naphtocinchonique. L'allolémonal ne serait qu'un mélange de citral et de composés non-aldéhydes auxquels il devrait son pouvoir rotatoire.

F. Tiemann, de son côté, a publié sur ce sujet une série d'importants mémoires (3). Stiehle ayant particulièrement insisté sur les caractères différentiels de ses trois aldéhydes à l'égard du bisulfite, Tiemann reprend l'étude comparée des dérivés bisulfitiques des aldéhydes cinnamique, citral et citronellal. On sait depuis longtemps que beaucoup de composés organiques dont le groupement atomique contient une ou plusieurs doubles liaisons, fixent les éléments de l'acide sulfureux en donnant naissance à un acide sulfonique. Cette réaction est particulièrement nette avec les aldéhydes non saturés, comme l'aldéhyde crotonique, l'acroléine, etc. En 1891, Heusler (4) a étendu cette réaction à l'aldéhyde aromatique non saturé : $C^6H^5.CH : CH.COH$ et montré que cet aldéhyde, l'aldéhyde cinnamique, donne d'abord, par agitation avec le bisulfite de sodium, le composé aldéhyde sulfite normal, peu soluble :

$$C^6H^5.\ CH : CH.\ CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix}$$

lequel se dédouble, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, en aldéhyde libre et en combinaison sulfitique d'un acide hydrocinnamylaldéhydesulfonique :

$$2.\ C^6H^5.\ CH : CH.\ CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix} = C^6H^5.\ \underset{\displaystyle SO^3Na}{\underset{|}{CH}}.\ CH^2.\ CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix} + C^6H^5.\ CH : CH.\ COH$$

L'acide sulfonique est peu soluble dans l'eau et la soude carbonatée ne le décompose pas. Il faut employer l'alcali caustique pour remettre l'aldéhyde en liberté.

Tiemann a étudié de plus près le mécanisme de cette réaction et montré que l'acide hydrosulfonique s'obtient plus facilement, lorsqu'au lieu de bisulfite on fait usage de sulfite neutre et qu'on neutralise l'alcali mis en liberté par l'acide carbonique ou l'acide acétique. Le meilleur moyen de préparer l'hydrosulfonate, dégagé de sa combinaison sulfitique, consiste à agiter l'aldéhyde cinnamique avec du sulfite neutre et du bicarbonate de sodium.

Le citronellal se comporte à l'égard du bisulfite d'une manière tout à fait analogue. Il fournit d'abord le dérivé aldéhyde-sulfite normal, qui régénère l'aldéhyde sous l'action du sel de soude ; mais il s'unit aussi avec ce réactif pour donner un dérivé hydrosulfonique-aldéhyde sulfite :

$$C^9H^{18}(SO^3Na).\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix}$$

et l'hydrosulfonate dégagé de sa combinaison sulfitique :

$$C^9H^{18}(SO^3Na).\ COH.$$

composés d'où l'alcali carbonaté *ni l'alcali caustique* ne régénèrent plus l'aldéhyde primitif.

La réaction est encore plus complexe avec le citral. Ici, en dehors de la combinaison aldéhyde-sulfite normale, Tiemann a réussi à isoler trois dérivés hydrosulfoniques.

Le dérivé normal, peu soluble, se prépare au moyen de bisulfite à excès d'acide (bisulfite récemment préparé et additionné au moment de l'emploi d'un peu d'acide acétique). Ce composé se détruit déjà partiellement dans l'eau tiède ; mais on peut le faire cristalliser dans le liquide mère où il a pris naissance ou dans l'alcool méthylique légèrement acidulé. La soude carbonatée en régénère l'aldéhyde, mais jamais en totalité, car, dans toutes les manipulations, le citral-bisulfite se transforme en partie en un sel hydrosulfonique indécomposable.

Traité par l'eau bouillante, dans un courant de vapeur d'eau, le citral-bisulfite normal laisse distiller la moitié de l'aldéhyde, le reste se métamorphosant, pour la majeure partie, en citral-dihydrodisulfonate de sodium *stable* :

$$2C^9H^{15}.CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO^3Na \end{matrix} = C^9H^{15}.\ COH + C^9H^{17}(SO^3Na)^2.\ COH.$$

(1) *Berichte d. d. ch. G.*, 31, p. 1888. — (2) *Chem. Ztg*, 1898, p. 1086. — (3) *Berichte d.d. ch. G.*, 31, pp. 3278-3297-3334 et 32, p. 107 et 115. — (4) *Berichte d. d. chem. G.*, 24, p. 1805.

Ce sel est très soluble dans l'eau ; il ne régénère le citral ni par les alcalis carbonatés ni par la soude caustique. Comme il fixe aisément la phénylhydrazine, on peut conclure que le groupe aldéhydique fonctionnel y existe encore.

Si l'on prépare l'aldéhyde-hydrosulfonate par la méthode indiquée plus haut pour l'aldéhyde cinnamique, c'est-à-dire si l'on agite le citral avec du sulfite neutre, il se forme d'après l'équation :

$$C^9H^{15}.COH + 2Na^2SO^3 + H^2O = C^9H^{17}(SO^3Na)^2.\ COH + 2NaOH.$$

un citraldihydrosulfonate *instable* qui se différencie du précédent parce que la soude caustique en déplace intégralement le citral. La réaction ci-dessus étant réversible, il convient, durant la préparation, de neutraliser l'alcali caustique formé par $NaH.CO^3$ ou par de l'acide acétique. On peut aussi ajouter d'avance à la solution de sulfite neutre la dose de sel acide de bisulfite nécessaire pour la neutralisation. On comprend, dès lors, que si l'on agite le citral avec une solution de bisulfite contenant du sel neutre, on obtienne toujours le citraldihydrosulfonate instable, l'alcali mis en liberté par la réaction donnant, avec l'excès de bisulfite, de nouveau sulfite neutre qui agit comme tel avec le citral. Ce citral-dihydrosulfonate instable n'est autre que le citriodoral-bisulfite de sodium décrit autrefois par Dodge et obtenu en agitant l'essence de lémongrass avec du bisulfite de sodium commercial. Ce sel instable se métamorphose peu à peu, même à la température ordinaire en la modification stable précédemment décrite. La transformation est rapide si l'on chauffe la liqueur.

Le citral-dihydrodisulfonate de sodium instable donne une semi-carbazone avec la semi-carbazide. L'auteur conclut de cette propriété que le groupe aldéhyde COH y existe également à l'état libre, et il explique l'isomérie du sel stable et du sel instable par une différence de structure qu'exprimeraient les formules suivantes :

```
                                         CH³
                                         |
modification I    (CH³)². C. CH². CH². CH². C. CH². COH
                          |              |
                         SO³Na          SO³Na
modification II   (CH³)². CH. CH. CH². CH². CH.  CH. COH
                              |              |    |
                             SO³Na          CH³  SO³Na
```

En agitant le citral-dihydrodisulfonate de sodium avec du citral en excès, cet aldéhyde est absorbé avec formation d'un citralmonohydrosulfonate $C^9H^{16}(SO^3Na)COH$. Ce composé, traité par un hydrate alcalin, régénère également du citral.

L'ensemble des réactions ci-dessus s'applique avec les mêmes résultats à toutes les préparations de citral, quelle que soit leur origine ; on obtiendra indifféremment l'un ou l'autre des hydrosulfonates ou le citralsulfite de sodium normal, en partant du citral de l'essence de lémongrass ou du citral obtenu par oxydation du géraniol. D'autre part, l'auteur a comparé le citral régénéré des mono et dihydrosulfonates instables avec celui obtenu de la combinaison aldéhyde-bisulfitique normale. L'identité de ces produits ressort à l'évidence du tableau suivant :

	Citral régénéré de la combinaison bisulfitique normale	Citral régénéré du citral dihydrodisulfonate de sodium instable
Point d'ébullition sous 20 millimètres de mercure. . . .	117 à 120°	117 à 120°
Poids spécifique à 20° C	0,8890	0,8894
$n_{(D)}$ à 20° C	1,4884	1,4881
Point de fusion de l'acide citryl β naphtocinchonique . .	199 à 200°	199 à 200°
Point de fusion de la semicarbazone brute	135°	135°
Point de fusion de la semicarbazone cristallisée	171°	171°

Relativement à la recherche du citral et à son dosage approché par l'intermédiaire de l'acide citryl-β-naphtocinchonique, F. Tiemann communique les observations suivantes (1) :

Pour former cette combinaison, on fait agir sur l'essence ou les fractions contenant le citral, l'acide pyruvique et la β-naphtylamine ; mais la réaction n'est bien nette qu'à la condition qu'il y ait en présence un excès de citral. Dans le cas contraire, il se forme par un processus accessoire de l'acide méthyl-β-naphtocinchonique fondant à 310°. Ce composé est moins soluble dans l'alcool que l'acide citryl-β-naphtocinchonique (point de fusion 200-201°).

La condensation du citral avec l'acide cyanacétique donne naissance à un acide citralidène-cyanacétique :

$$C^9H^{15}.\ CH : C\begin{cases} CAz \\ COOH \end{cases}$$

(1) *Ibid.*, 31, p. 3324).

composé bien cristallisé, fondant à 122°, qui se prête aussi à la recherche et au dosage approché du citral.

La semicarbazone du citral a souvent été proposée comme combinaison signalétique de l'aldéhyde. On sait que dans la réaction de la semicarbazide sur cet aldéhyde, il se forme toujours un mélange de semicarbazones dont la séparation est fort délicate. Barbier et Bouveault [1] pensent avoir séparé ce mélange en trois semicarbazones fondant respectivement à 135°, 160° et 171° qu'ils estimaient d'abord correspondre à autant de citrals isomères de structure. Plus tard ils ont envisagé la semicarbazone fondant à 160° comme un mélange, et admis que les semicarbazones fondant à 135° et 171° dérivent de deux citrals stéréo-isomériques.

En modifiant le procédé de préparation de la semicarbazone, en faisant agir sur le citral le chlorhydrate de semicarbazide en solution acétique, sans addition d'acétate de sodium, G. Lemme a obtenu une première cristallisation abondante de semicarbazone fondant à 164°. Du liquide-mère s'est séparée la semicarbazone en feuillets fondant à 171°. Le mélange de ces deux corps fond à 135°. Comme d'ailleurs on réussit toujours, en partant de cette dernière combinaison, à obtenir la semicarbazone fusible à 171°, Tiemann se range à l'opinion que l'action de la semicarbazide sur le citral donne toujours naissance aux deux semicarbazones fondant à 164 et 171°. Il a appliqué ces réactions (action de l'acide cyanacétique et de la semicarbazide) au citral de l'essence de lémongrass et à celui obtenu par oxydation du linalol ou du géraniol. De l'identité des produits obtenus il conclut à l'identité du citral de toute origine.

Les faits suivants le conduisent cependant à admettre comme probable l'existence de deux formes stéréo-isomériques du citral :

Lorsqu'on met en suspension dans l'eau le dérivé citral-sulfite de sodium normal, qu'on ajoute du sel de soude et qu'on agite vivement avec de l'éther, la moitié environ du citral est extrait par ce solvant (fraction *a*). On déplace le reste par addition de soude caustique et extrait également à l'éther (fraction *b*). Les deux fractions offrent les mêmes propriétés physiques ; mais la fraction *a* n'engendre avec la semicarbazide qu'une seule semicarbazone, celle fondant à 164°. La fraction *b* donne le mélange des deux semi-carbazones à point de fusion 164 et 171°, c'est-à-dire des préparations à points de fusion variant de 135° jusqu'à 171°.

De même, avec la fraction *a*, Tiemann obtient un acide citralidènecyanacétique unique, fondant à 122°. Du produit de la fraction *b* il a pu isoler, à côté de ce même composé, de petites quantités d'un acide fondant à 80° C.

Le même auteur [2] a étudié l'action des réactifs alcalins ou acides sur le citral, dans le but de déplacer la double liaison de la molécule et de réaliser ainsi des isomères de structure.

La potasse alcoolique résinifie complètement le citral. L'ébullition avec les carbonates alcalins l'hydrolyse, comme l'a montré Verley, et le dédouble en méthylhepténone et aldéhyde acétique. En agitant le citral pendant une heure avec de la soude caustique à 5 %, l'auteur a obtenu un produit formé d'environ 23 % de substances résineuses et 77 % de citral n'ayant subi aucune modification.

On sait depuis longtemps que les agents acides attaquent profondément le citral en donnant du cymène comme ultime produit ; les états intermédiaires ne sont pas connus. On pouvait supposer que, par une transposition de la double liaison, analogue à celle qui se produit dans la métamorphose du linalol en géraniol sous l'action de l'anhydride acétique, on arriverait à l'isomère de structure cherché.

Tiemann a fait agir, dans les conditions les plus variées, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique au dixième, le mélange chromique. Dans toutes ces réactions il s'est formé du cymène avec des proportions plus ou moins fortes de résines : mais l'aldéhyde échappé à la décomposition profonde n'a jamais montré trace d'isomérisation ; on l'a toujours caractérisé comme citral par son dérivé citryl-β-naphtocinchonique fondant à 199-200° et par l'acide citralidènecyanacétique fondant à 122°.

Pour doser le citral dans l'essence de lémongrass, Tiemann donne la préférence aux méthodes indirectes ; il fixe l'aldéhyde en le transformant soit en dérivé bisulfitique normal, soit en citral-dihydrodisulfonate de sodium instable, soit encore en citralidènecyanacétate de sodium. Il enlève par battage ou lavage à l'éther tous les non-aldéhydes qu'il pèse après évaporation du solvant. La différence donne le citral.

La méthode est critiquable, car il paraît certain que, si l'essence de lémongrass ne contient qu'un citral, celui-ci n'est cependant pas le seul aldéhyde présent.

Labbé [3] a, de son côté, étudié l'essence de lémongrass, et en a isolé par l'intermédiaire des combinaisons aldéhydes-bisulfite de baryum, de 7 à 8 % de citronellal et de 76 à 77 % de citral. Parmi les non-aldéhydes concomitants, il a caractérisé de petites proportions de méthylhepténone et de géraniol, ainsi que de deux acides gras : l'acide capronique (hexylique normal

(1) *Monit. Scient.* — (2) *Ibid.*, 32, p. 107. — (3) *Bulletin Soc. chim.*, III, 21, p. 77 et 159.

$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$) et l'acide caprinique (décylique normal $C^{10}H^{20}O^2$) qui existent vraisemblablement dans l'essence sous forme d'éthers du géranyle.

Enfin Flatau [1], ayant préparé du citral par oxydation du géraniol pur, montre que cet aldéhyde fournit avec la semi-carbazide un mélange de semi-carbazones comme l'aldéhyde extrait de l'essence de lémongrass. Or, il est peu vraisemblable que le citral ainsi préparé soit un mélange.

Dans son dernier bulletin semestriel (avril 1899), la maison Schimmel et Cie publie les résultats obtenus dans son laboratoire en comparant :

a) L'aldéhyde isolé de l'essence de lémongrass par l'intermédiaire de la combinaison bisulfitique normale, obtenue en agitant l'essence avec du bisulfite acidulé et décomposant la combinaison par le sel de soude.

b) L'aldéhyde séparé par la soude caustique du citral-dihydrodisulfonate de sodium instable, formé par agitation de l'essence avec du sulfite neutre et du bicarbonate de sodium.

L'identité des deux préparations n'est pas douteuse, comme le prouve le tableau suivant :

	Préparation *a*	Préparation *b*
Point d'ébullition sous 12 millimètres	110 à 111°	110 à 111°
Pouvoir rotatoire	± 0	± 0
Indice de réfraction à 17°	1,49015	1,49015
Poids spécifique à 15°	0,8932	0,8930
Dérivé β naphtocinchonique p. f.	200 à 201°	200 à 201°

Les auteurs n'ont pu extraire de l'essence aucun aldéhyde optiquement actif ; mais ils ont pu en isoler de petites quantités, moins de 1 %, d'aldéhydes de la série grasse, probablement l'aldéhyde décylique (caprinique), caractérisé par le point de fusion, 31°, de l'acide correspondant obtenu par oxydation du mélange de ces aldéhydes et des homologues inférieurs de l'aldéhyde décylique.

La présence de méthylhepténone, déjà décelée par l'odeur, est facile à mettre en évidence en agitant avec du bisulfite les produits bouillant avant 180°. La méthylhepténone isolée de la combinaison bisulfitique offrait les caractères suivants :

Point d'ébullition	173°	$n_{(D)}$ à 20°	1,43805
Poids spécifique à 15°	0,855	$\alpha_{(D)}$ à 20°	± 0°

Point de fusion de la semi-carbazone : 136 à 137° C.

La teneur en méthylhepténone de l'essence de lémongrass varie entre 1 et 2 %.

Les auteurs qui, depuis plusieurs années, ont extrait des résidus de préparation du citral de grandes quantités de géraniol, ont voulu s'assurer que cet alcool préexiste dans l'essence et n'est pas produit, au cours de traitement, sous l'action réductrice du bisulfite. A cet effet ils ont fait digérer pendant quelques heures, au bain-marie, l'essence de lémongrass avec de l'anhydride benzoïque ; ils ont éliminé par un courant de vapeur d'eau les corps légers (citral, hydrocarbures, etc.), et du résidu non entraînable ils ont isolé, par saponification à la soude alcoolique, l'alcool régénéré de l'éther benzoïque. Le géraniol obtenu, purifié par rectification, cristallisation de sa combinaison avec le chlorure de calcium, etc., a été identifié comme suit :

Point d'ébullition	229 à 230°	$n_{(D)}$ à 17°	1,47665
Poids spécifique à 15°	0,8808	$\alpha_{(D)}$	± 0°

Point de fusion du diphényluréthane, 82°.

La teneur en géraniol de l'essence de lémongrass varie de 4 à 6 % ; il semble qu'il y ait de plus un peu de géraniol à l'état d'éthers.

Les travaux que nous venons de résumer sur la question si controversée de l'unité ou non de l'aldéhyde de l'essence de lémongrass paraissent avoir fourni la preuve que celle-ci ne contient, comme aldéhyde en $C^{10}H^{16}O$, que le citral déjà connu, au moins en proportion tout à fait dominante. Les affirmations contraires de plusieurs savants, basées sur des travaux plus anciens, s'expliquent par la complexité des réactions entre le citral et le bisulfite. Qualitativement et quantitativement, ces réactions sont modifiées par la composition du bisulfite de sodium employé et par la chaleur dégagée pendant la réaction, c'est-à-dire : conditions de température extérieure, masse des produits mis en réaction, battage plus ou moins énergique du mélange, etc.

Si l'essence de lémongrass (de même que l'essence de citron), contient d'autres aldéhydes, isomères de structures ou stéréo-isomère du citral, ceux-ci ne peuvent s'y trouver qu'en proportion minime. Ni le citriodoral de Dodge, ni l'allo-lémonal de Stiehle ou le lémonal de Barbier ne représentent l'individu chimique différent du citral. Celui-ci pourrait peut-être se trouver dans le dérivé cyanacétique signalé par Tiemann. De nouvelles recherches élucideront ce point.

(A suivre)

(1) *Ibid.*, 21, p. 158.

SUCRE

Détermination des méthylpentosanes.

Par **M. J. Votocek**.

(*Zuck. Ind. in Böhmen*, 1899, p. 229.)

Les travaux de Tollens et de ses élèves ont montré que les pentosanes, anhydrides des pentoses, et qui avaient été étudiés sous le nom de matières pectiques et de gommes, sont très répandus dans la nature ; il n'est donc pas étonnant que l'attention ait été attirée sur le rôle des pentoses et des pentosanes en physiologie végétale ; pour cela, on dose les pentosanes non seulement sur la plante totale, mais encore à diverses phases du développement dans une même espèce de plante. Il faut réunir d'abord un grand nombre des résultats numériques, et la station expérimentale de Prague s'est occupée des betteraves.

A côté des pentosanes, dont la formule générale est :

$$\underset{\textstyle OH}{\overset{}{CH^3}} - \left(\underset{\textstyle OH}{CH}\right)^3 - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$$

On trouve aussi dans la nature des dérivés méthylés :

$$CH^3 - \underset{\textstyle OH}{CH} - \left(\underset{\textstyle OH}{CH}\right)^3 - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$$

notamment sous forme de glucosides, mais parfois aussi à l'état d'anhydrides ou de méthylpentosanes (Tollens). Les méthylpentoses ou méthylpentosanes ont d'abord été considérés comme moins importants, parce qu'on n'avait, pour eux, aucun procédé de dosage précis. Chalmot seul a étudié une méthode colorimétrique qualitative qui lui a permis de déceler les méthylpentosanes dans un grand nombre de graines.

J'ai cherché à trouver une méthode quantitative pour les méthylpentosanes, méthode qui devait être applicable aussi en présence des pentoses ; j'ai trouvé qu'en distillant avec de l'acide HCl à 12 %, comme l'indiquait Tollens, un mélange de pentosanes et de méthylpentosanes, on obtenait dans le distillat un mélange de furfurol (environ 50 %) et de δ-méthylfurfurol, environ 40 %. Ces dérivés aldéhydiques peuvent être dosés à l'état de combinaison insoluble avec la phloroglucine ; on peut utiliser aussi la manière dont ces dérivés se comportent avec ces acétates d'amines aromatiques, notamment aniline et xylidine.

Condensation du méthylfurfurol avec la phloroglucine. — En présence d'acide HCl à 12 %, on obtient un méthylfurolphloroglucide, d'abord cinabre, et qui devient jaune par suite des lavages, et dont la composition déduite de l'analyse élémentaire répond à :

$$4\,C^6H^6O^2 + 3\,C^6H^6O^3 - 2\,H^2O$$
$$\text{ou}\ 7\,C^6H^6O^2 + 6\,C^6H^6O^3 - 3\,H^2O$$

Le produit cinabre initial non lavé contient de l'acide chlorhydrique, ou bien constitue un chlorure analogue à la phloroglucine trichlorée de Hesse. L'eau enlève la totalité du chlore à l'état de HCl.

La phloroglucine lavée, au contact d'HCl concentré, devient de nouveau rouge, en reformant le produit chloré.

Le méthylfurolphloroglucide contient des hydroxyles libres, car le chlorure de benzoyle fournit avec lui un dérivé benzoylé.

Le méthylfurolphloroglucide doit être desséché dans un courant d'hydrogène, car il s'oxyde aisément à l'air, ce que l'on peut constater soit par la pesée, soit par l'analyse organique.

Les proportions relatives de méthylfurfurol et de phloroglucine ont été étudiées. Pour 200 centimètres cubes HCl à 12 %, une durée de contact de 24 à 48 heures, et une quantité de phloroglucine hydratée égale à peu près au triple du poids de méthylfurfurol, on a trouvé :

Milligrammes méthylfurol	Milligrammes phloroglucide	1 partie aldéhyde donne comme produit	Milligrammes méthylfurol	Milligrammes phloroglucide	1 partie aldéhyde donne comme produit
50	90	1,800	150	286,4	1,909
50	90	1,80	175	335,4	1,916
75	139,7	1,862	225	429,9	1,910
100	187,5	1,875	350	486,3	1,945

On peut, d'après ces chiffres, construire une courbe qui permettra de calculer la quantité de méthylpentose d'après le poids de phloroglucine obtenu.

Dosage des méthylpentoses seuls. — On a opéré les essais avec le rhamnose, en employant la méthode de Chalmot-Tollens. Des poids connus de rhamnose cristallisé — $\alpha_D = + 8{,}15$ à 22°, — sont introduits avec 100 centimètres cubes HCl à 12 °/₀ dans un ballon de 250 centimètres cubes, et on distille au bain d'alliage fusible, en remplaçant chaque 30 centimètres cubes de distillat par une égale quantité de HCl à 12 °/₀. Une fois qu'on a recueilli 400 centimètres cubes, environ, le liquide ne donne plus de réaction à la phloroglucine. On complète à 500 centimètres cubes, et à 200 centimètres cubes du liquide on ajoute de la phloroglucine pulvérisée, on filtre à la trompe sur papier, puis, après lavage, le filtre placé dans un verre de montre est séché par un courant d'hydrogène à 110°. Le précipité doit conserver une teinte jaune clair.

Pour le rhamnose comme pour le pentose, la quantité de méthylfurfurol obtenu dépend de la concentration de la solution sucrée ; des expériences faites, on déduit les nombres suivants qui permettent la construction d'une courbe.

Poids de rhamnose anhydre	Méthylfurfurol °/₀ fourni	Poids de rhamnose anhydre	Méthylfurfurol °/₀ fourni
0,5877 gramme	39,8 °/₀	1,3516 gramme	37,1 °/₀
0,6186 »	39,6 »	1,8048 »	34,1 »
0,6186 »	39,6 »	1,8048 »	33,6 »
0,9115 »	38,1 »		

En opérant sur du rhamnose cristallisé pur, en poids connu, 1 gramme par exemple, et en calculant, d'après le poids de phloroglucide de la courbe précédente, la quantité de rhamnose employée, on retrouve 0,98, c'est-à-dire à 2 °/₀ près le poids réel.

Dosage des méthylpentoses en présence de pentoses. — Dans le cas d'un mélange de pentoses et de méthylpentoses, on obtient un mélange de méthylfurolphloroglucide et de furfurolphloroglucide ; le premier est plus soluble dans l'alcool, mais on ne peut néanmoins arriver à une séparation satisfaisante.

On a d'abord vérifié que le furfurol phloroglucide n'est soluble dans l'alcool que d'une quantité très faible, en comparant la valeur du rapport glucide à aldéhyde, obtenu soit en lavant le phloroglucide à l'eau seulement, soit à l'alcool.

D'autre part, si l'on précipite par la phloroglucine, en solution dans l'acide HCl à 12 °/₀, des mélanges en proportions connues de furfurol et de méthylfurfurol, et que le phloroglucide lavé soit épuisé à l'alcool froid, on ne trouve aucune relation entre le poids du résidu et celui du furfurol employé, et il semble qu'on ait affaire à autre chose qu'un mélange ; en effet, si on mélange artificiellement du furol phloroglucide et du méthylfurolglucide, on dissout très vite à l'alcool le dernier, tandis que le premier reste à peu près intégralement ; il n'en est pas de même quand la précipitation par la phloroglucine a eu lieu dans un mélange de furol et de méthylfurol.

D'autre part, le résidu de l'extraction alcoolique du mélange se dissout en brun foncé dans la potasse, tandis que le furolphloroglucide, seul, donne une solution presque incolore. On peut donc penser qu'il y a une combinaison unique, le furfurol et le méthylfurfurol entrant tous deux dans le même produit de condensation.

Enfin, si la réaction restait la même avec le mélange des deux aldéhydes, on devrait trouver comme poids de phloroglucide la somme des poids que fourniraient le furol et le méthylfurfurol supposés seuls ; or, les nombres trouvés directement sont inférieurs à ceux donnés, et inférieurs constamment, ce qui indique bien qu'il ne s'agit point d'erreur d'expérience.

Si l'on désigne par 100 la somme théorique des poids des deux phloroglucides, on trouve par expérience directe avec un mélange des deux furfurols :

Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9	Nº 10
97,5	97,7	98,3	97,8	96,2	98,4	98,7	96,1	98,5	96,9

En moyenne, on a donc 97,64 °/₀ de la somme théorique, et, par suite, en multipliant par 1,024 le poids du phloroglucide mixte trouvé, on aura d'une manière assez rapprochée la quantité de phloroglucide qu'on aurait obtenue en opérant séparément sur le même poids de furol et de méthylfurol entrés dans le mélange.

Ne pouvant séparer les deux phloroglucides, j'ai déterminé en bloc le poids du mélange, et dosé le furfurol par voie colorimétrique sur un autre échantillon du distillat.

Chalmot a indiqué l'emploi de l'acétate d'aniline ; il faut que la solution de furfurol contienne à peu près 5 °/₀ d'acide acétique, et point d'acides minéraux ; on la mélange à volume égal avec une solution de 1 °/₀ d'aniline dans l'alcool à 96 °/₀. On obtient l'égalité de teinte, par rapport à une solution titrée de furfurol, en opérant par dilution.

Au contraire, Schift préfère la xylidine, ou du moins la partie de la xylidine commerciale qui passe à la distillation entre 208 et 212°.

Enfin Chalmot opère une double distillation, c'est-à-dire que le liquide fortement chlorhydrique, résultant directement de l'action de HCl sur la substance, est neutralisé par Na^2CO^3 et l'acétate de soude, puis distillé de nouveau de manière à contenir environ 5 °/₀ acide acétique.

Comme en faisant plusieurs distillations, surtout avec des doses de furfurol un peu fortes, il y a des pertes, j'emploie le procédé suivant qui exige une seule distillation.

Le distillat brut étendu à 500 centimètres cubes, on prend 100 centimètres cubes qu'on met dans un verre haut et étroit couvert par un verre de montre, et on neutralise peu à peu au carbonate de soude, puis on ajoute quelques gouttes de soude pour avoir une réaction faiblement alcaline ; on verse alors

de l'acide acétique de manière à en avoir juste 5 % après dilution à un volume connu. La neutralisation fait disparaître la teinte rosée initiale du distillat. On utilise une solution normale de furfurol à 1/10[1] dans l'acide acétique à 5 %, et une solution de xylidine à 1 % dans l'alcool à 96°, A un volume de solution de xylidine on ajoute un même volume de solution à titrer, et on procède de même pour la solution titrée de furfurol. On compare les teintes avec un colorimètre. La couleur jaune pâle que donne le méthylfurfurol avec la xylidine ne gène pas, surtout en employant la lumière du gaz.

Lès dosages colorimétriques ont donné :

Furfurol seul Poids employé en milligrammes	Trouvé	Furfurol seul Poids employé en milligrammes	Trouvé
5,77	5,75 = 99 %	2,3	2,2 = 95,7 %
0,85	0,857 = 101,5 »	55,7	54,5 = 97,8 »
1,15	1,10 = 96 »		

Mélanges de furfurol et de méthylfurfurol

Furfurol employé	Méthylfurfurol	Furfurol trouvé	Furfurol employé	Méthylfurfurol	Furfurol trouvé
5,5	2,95	5,2 = 94,5 %	6,69.	8,26	6,50 = 97,2 %
3,3	4,1	3,0 = 90,9 »	1,11.	11,21	1,20 = 109 »
11,15.	5,9	10,13 = 90,9 »	2,23.	27,46	2,05 = 92,3 »
11,15 (2[e] essai) .	5,9	11,69 = 104,8 »			

Dans la dernière série, même avec un grand excès de méthylfurfurol, l'erreur maxima est de *t* 10 % et ces erreurs pourraient être fortement diminuées en prenant la moyenne d'un nombre d'expériences plus grand. Cela représente pour les produits végétaux, les plus riches en pentosanes, un écart maximum de 1,5 % sauf pour la gomme de cerisier.

La méthode indiquée ne convient pas pour déceler des traces de méthylpentosanes.

Pour trouver les très petites quantités de méthylpentosanes existant dans les graines de betteraves, on en a distillé plusieurs kilogrammes avec HCl à 12 %. Les distillats neutralisés par $CaCO^3$ sont additionnés de sel et redistillés. Après 4 distillations successives, on obtient une huile jaune pâle, que l'on sèche sur $CaCl^2$ et que l'on fractionne. La plus grande partie est du furfurol ; une fraction faible passe entre 162 et 184°, et. par redistillation avec HCl à 12 % et traitement à la phloroglucine, donne une combinaison, d'abord rouge, puis brun chocolat, comme cela arrive avec les mélanges de méthylfurfurol et de furfurol.

On peut donc considérer comme très vraisemblable la présence de méthylpentosanes dans la graine de betteraves.

D'ailleurs Andrlik a obtenu d'une mélasse, par le traitement à HCl, en dehors du furfurol, une autre aldéhyde se combinant aussi à la phloroglucine, mais de molécule plus complexe.

Sur le rôle physiologique des furfuroïdes dans la betterave.

Par **M. Stoklasa.**

(*Zuck. Ind. in Böhmen*, 1899, 291.)

Tollens et Stift ont montré que la betterave contenait des pentoses et des pentosanes ; la littérature relative à l'isolement de ces corps de la betterave comprend déjà un assez grand nombre de travaux.

Scheibler (*Deutsche Zuckerind.*, 23-288) a obtenu, au moyen de l'acide arabique de la betterave, l'arabinose-l.

Par hydrolyse de la pectine de betterave et du marc, Wheeler, Tollens, Allen et Weisberg (*Deutsche Zuckerind*, 39-848, 40-1033, 21-325) ont obtenu de l'arabinose.

E. v. Lippmann a extrait d'une gomme contenue dans des betteraves incomplètement mûres de l'arabinose et du galactose, et appelé l'attention sur la présence simultanée de dérivés de ces deux sucres (*Deutsche Zuckerind.*, 21-325).

Ullik, Wohl et Niessen (*D. Z.*, 1889) ont isolé l'arabane des cossettes épuisées, et ces recherches prouvent que l'arabane est très répandu dans les tissus de la betterave.

Tollens et Flint (*Berichte*, 25, 2912) ont trouvé le xylane dans les parties ligneuses des cellules, et Schulze (*Zeit. für phys. Ch.*, 1892) a constaté dans les membranes cellulaires la présence simultanée du xylane et de l'arabane.

Quant aux composés pectiques, ils paraissent un mélange de galactosane, d'arabane, et, par hydrolyse, fournissent du galactose, de l'arabinose et des acides très voisins de l'acide glyconique.

Herzfeld (*Zeitsch. für phys. Ch.*, XIV) étudie les composés pectiques et trouve que l'acide parapectiqué de Mogyre donne 14.2 % de furfurol ; on peut admettre d'ailleurs que tous les composés pectiques de

la betterave donnent du furfurol en quantité plus ou moins grande, mais sans que l'on sache nettement la forme sous laquelle ces composés existent dans la racine.

La composition de la cellulose qui forme les parois des cellules végétales n'est pas non plus connue exactement. La cellulose ordinaire, celle du coton, par exemple, donne du glucose par hydrolyse et peut être considérée comme un anhydride polymérisé d'un sucre $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Les celluloses que l'on trouve dans les tissus de la betterave donnent, outre le glucose, du mannose et du xylose et sont probablement des mélanges d'anhydrides polymérisés ou des combinaisons de ces anhydrides.

Schulze, dans une série de mémoires, a montré que dans les membranes cellulaires certaines portions fournissaient avec des acides minéraux très étendus du galactose, du mannose, xylose et arabinose, et il a donné à ces matières moins résistantes le nom d'hémi-celluloses : les galactane, arabane, xylane, mannane et analogues appartiennent à cette catégorie, ainsi que les substances désignées sous le nom d'amyloïdes (Winerstein, *Z. phys.*, *Chem.*, 17-353.)

Il existe d'ailleurs plusieurs variétés de ces corps, hexosanes ou pentosanes. Les variétés insolubles dans les alcalis très étendus portent le préfixe para : ainsi le mannane et le paramannane existent dans le ligneux de la betterave à la deuxième année de végétation.

D'après Scheiller, le dextrane est une des substances initiales du protoplasma dans la betterave, et apparaît sous forme de gouttelettes dans les racines non mûres ; quant aux autres hémi-celluloses, il est très difficile, sinon impossible, de savoir sous quelle forme ils existent ; le travail de Votcek (voir l'article précédent) montre la présence de méthylpentosanes dans les graines de betterave, et il est probable que ces mêmes corps se montrent aussi dans la betterave.

A côté des furfuroïdes proprement dits, il y a encore des hydrates de carbone qui, par l'acide HCl à 12 °/₀ et dans certaines conditions indiquées par Tollens et Krüger, fournissent du furfurol. Ainsi le saccharose donne du furfurol, soit 5,5 à 290 milligrammes pour 1 à 100 grammes de sucre (Andrlik). Nous avons obtenu pour 100 grammes de glucose pur 222 milligrammes de furfurol ; de même une action prolongée sur le galactose, aussi bien que l'amidon donne un peu de furfurol.

Parmi les matières azotées, la nucléine et les acides nucléiniques se comportent de même.

Il y a donc dans la betterave un grand nombre de substances capables de donner du furfurol, et par conséquent les quantités de pentosanes calculées d'après le poids de phloroglucide recueilli ne sont pas absolument exactes. On peut cependant considérer comme à peu près comparatifs les dosages ainsi effectués.

On a employé le furfurolphloroglucide comme dosage, et on a opéré toujours sur des quantités de substance finement pulvérisée capables de donner 0,2 à 0,5 de ce phloroglucide.

Quantités de furfurol à diverses périodes de la végétation.

Graines sans testa	1,17 °/₀	furfurol de la matière sèche.
100 graines.	0,00403	gr. furfurol.

Le testa seul fournit 10,24 °/₀ de furfurol, soit 18,85 °/₀ de pentosanes de la matière sèche.

1re Période après 5 jours de végétation

100 jeunes plantes contiennent :	0,340	gramme matière sèche.		
et	0,0085	»	furfurol ou	2,51 °/₀.

2e Période après 10 jours

100 jeunes plantes contiennent :	0,228	gramme matière sèche.		
et	0,0097	»	furfurol soit	4,27 °/₀.

3e Période après 30 jours

Sur 100 plantes, les feuilles et côtes pèsent	8,80	grammes matière sèche.		
et donnent	0,4946	»	furfurol soit	5,62 °/₀.
ou			pentosanes	9,59 »
les racines pèsent	1,49	»		
et contiennent	0,0741	»	furfurol ou	4,97 »
ou			pentosanes	8,37 »

4e Période après 60 jours

On a fait le dosage sur les betteraves fraîchement arrachées et en broyant finement l'échantillon moyen. On opère sur une betterave.

Nervures et côtes, ...	153	grammes brut	20,4	grammes matière sèches
Feuilles . . . . , .	97	»	10,8	»
Racine	109	»	12,3	»

Comme furfurol, rapporté à la matière sèche :

Nervures et côtes.	6,33 °/₀	=	1,291 gramme.
Feuilles	5,55 »	=	0,642 »
Racines	4,83 »	=	0,594 »

5e Période de 120 jours

	Brut	Matière sèche	Furfurol de la matière sèche	
			en poids	%
Nervures et côtes	236,6	30	1,719	5,73 %
Feuilles	185,3	38,5	1,971	5,12 »
Racine	623,7	128,0	4,740	3,68 »

6e Période, 170 jours. fin de la végétation

Les feuilles ont beaucoup de jaunes, et on a comparé les teneurs en furfurol des feuilles vertes et jaunes.

	Feuilles vertes	Feuilles jaunes
Matière sèche des nervures et tiges	5,37 %	6,61 %
— des feuilles	5,88 »	7,28 »

On voit d'après cela que le taux de pentosanes augmente très vite, puisque 100 graines sans testa en contiennent seulement 2,3 % (4 milligrammes de furfurol), et qu'après 5 jours le même nombre de jeunes plants en fournit 8,5 millig. soit plus du double.

On a fait divers essais sur les quantités de furfurol fournies par les matières solubles de la betterave ; ces matières doivent être surtout des pentoses, c'est-à-dire du xylose et de l'arabinose. Comme il a été dit plus haut, les résultats ne sont pas absolus, à cause de la présence d'autres matières solubles capables de fournir du furfurol, mais en petite quantité par rapport au furfurol fourni par les vrais furfuroïdes.

Pour cela, on fait digérer avec de l'eau 10 à 20 grammes de la matière bien divisée, et on complète à 500 centimètres cubes ; 250 centimètres cubes sont évaporés à sec et, sur le résidu, on dose le furfurol.

	Furfurol % de la matière sèche dissoute	Furfurol % total		Furfurol % de la matière sèche dissoute	Furfurol % total
Graines sans testa	0,73 %	62,4 %	Betteraves de 120 jours.		
Jeunes plantes de 5 jours	1,62 »	64,5 »	Feuilles sans nervures	2,04 %	39,84 %
— de 10 jours			Racines	0,52 »	14,10 »
Cotyledons verts	2,63 »	66,9 »	Betteraves de 170 jours		
Racines	1,1 »	19,6 »	Feuilles sans nervures	0,92 »	15,60 »

On voit d'après cela que la proportion relative de furfuroïdes solubles va en décroissant d'une manière continue à mesure que la durée de végétation augmente et que la richesse absolue en furfuroïdes solubles va aussi en diminuant dans la racine.

Action des diverses matières nutritives sur la quantité de furfuroïdes

On a expérimenté en culture l'action de divers engrais sur des parcelles d'un même champ ; les quantités indiquées se rapportent à l'hectare.

Nos des pareelles.	
I et XI	sans engrais.
II et XII	64 kilogrammes d'azote à l'état de nitrate de soude.
III et XIII	96 » »
IV et XIV	128 » »
V et XV	160 » »
VI et XVI	240 » »
VII et XVII	100 kilogrammes, P^2O^5 soluble dans l'eau et 96 kilogrammes d'azote à l'état de nitrate
VIII et XVIII	100 » P^2O^5 soluble.
IX et XIX	200 » »
X et XX	300 » »

On a fait les analyses après 162 jours de végétation.

Nos des parcellles	Sucre %	Furfurol % de la matière sèche	Nos des parcelles	Sucre %	Furfurol % de la matière sèche
I et XI	12,10 %	7,79 %	VI et XVI	11,05 %	6,11 %
II et XII	15,40 »	4,69 »	VII et XVII	13,00 »	5,45 »
III et XIII	14,30 »	5,04 »	VIII et XVIII	14,40 »	4,22 »
IV et XIV	13,05 »	4,95 »	IX et XIX	14,15 »	4,58 »
V et XV	11,10 »	6,12 »	X et XX	12,85 »	5,58 »

Il semble, au premier examen, que les furfuroïdes varient en raison inverse du sucre ; il est à remarquer que les doses exagérées de nitrate ont abaissé au minimum le sucre et augmenté ainsi au maximum, les furfuroïdes, et que les doses très fortes d'acide phosphorique ont produit à peu près le même effet, mais un peu moins fortement.

On a essayé ensuite l'action des sels de potasse sur d'autres parcelles. Les quantités d'engrais sont indiquées à l'hectare.

Nos des parcelles.							
I et VI	sans engrais.						
II et VII	50 kilogrammes P^2O^5	soluble et	35	kilogrammes d'azotate à l'état de nitrate.			
III et VIII	50	»	35	»	d'azote nitrique et	100	kilogrammes KCl.
IV et IX	50	»	35	»	»	300	»
V et X	50	»	35	»	»	600	»

Après 173 jours de végétation, on trouve :

Nos des parcelles	Sucre %	Furfurol %	Nos des parcelles	Sucre %	Furfurol %
I et VI	12,50 %	6,43 %	IV et IX . . .	12,20 %	7,22 %
II et VII . . .	13,70 »	4,37 »	V et X	10,20 »	7,61 »
III et VIII . . .	13,60 »	5,32 »			

La première addition de KCl produit une notable augmentation de sucre et une diminution des furfuroïdes, mais l'inverse se produit quand la dose de KCl augmente fortement.

Ce résultat est très naturel, puisque les expériences physiologiques ont montré depuis longtemps que le chlore a une action très nette sur la transformation des sucres, et favorise la formation d'hémicellulose et de cellulose ; les expériences de l'auteur sur le maïs ont mis cette action du chlore en évidence. Par voie microchimique, il a constaté d'ailleurs que, avec une dose modérée de chlore, les cellules parenchymateuses des feuilles de betteraves étaient remplies d'amidon, tandis que celui-ci manquait presque entièrement lorsque la dose de KCl devenait énorme.

Du moment que le saccharose et les furfuroïdes varient en raison inverse, il est naturel d'admettre que les furfuroïdes sont produits aux dépens du saccharose.

D'autre part, on peut remarquer qu'il y a toujours accumulation de potasse et souvent aussi de soude dans les organes où se produit une forte formation de sucre ou d'amidon ; ces matières minérales doivent servir, la seconde année de végétation, à la formation des nouveaux organes.

Nous trouvons donc, en somme, que le nitrate de soude, comme le chlorure de potassium, favorisent jusqu'à une certaine dose la formation de sucre, mais, à dose plus forte, diminuent le sucre pour augmenter les furfuroïdes.

Action de la chaux. — Un grand nombre d'essais m'ont prouvé que la chaux joue un rôle très grand et trop peu connu dans la vie de la betterave. Une première preuve est que l'embryon peut vivre deux à trois mois dans P^2O^5, dans KOH et dans Az, tandis qu'en l'absence de chaux il meurt au bout de 25 à 30 jours ; j'ai attribué autrefois l'action de la chaux à ce qu'elle neutralisait les acides libres et surtout l'acide oxalique, ou même l'oxalate de potasse. On a étudié l'influence de la chaux dans des cultures sur sable, débarrassé de chaux par un traitement à l'acide chlorhydrique. A quelques cultures on ajoute de la chaux en quantités connues sous forme de nitrate et de sulfate de calcium. Les plants sans chaux périssent au bout de 26 jours, tandis que les autres terminent normalement leur végétation.

Après 100 jours, on trouve :

	Poids de la matière sèche	Furfurol % de la matière sèche		Poids de la matière sèche	Furfurol % de la matière sèche
Sans chaux :			*Avec chaux :*		
Feuilles et tiges .	2,05 grammes	1,03 %	Feuilles et tiges .	9,48 grammes	5,38 %
Racines	1,29 »	3,73 »	Racines . . .	1,83 »	4,67 »

On voit donc que la quantité de pentoses est, pour les feuilles, cinq fois plus considérable en présence de la chaux, tandis que l'écart est relativement faible pour les racines.

Cette différence trouve son explication dans les recherches de Böhm, à savoir que la chaux, à côté de l'acide phosphorique, favorise l'action des enzymes ; par conséquent, ceux-ci sont affaiblis lors de la culture sans chaux. De même, lorsque l'acide oxalique formé reste libre, il produit localement l'invertion du saccharose, mais le glucose et le fructose en résultant ne peuvent, comme on le montrera plus loin, servir à la formation des furfuroïdes. Ceux-ci ne sont produits qu'aux dépens du saccharose.

Donc, quand il n'y a pas de chaux, la formation de saccharose est ralentie par une acidité anormale du milieu.

La chaux intervient aussi pour assurer aux tiges et aux racines la solidité nécessaire ; car la chaux voyage peu dans la plante, et reste aux points où elle a été rassemblée. Ainsi, la deuxième année, la graine contient fort peu de chaux, et encore localisée dans le testa.

Sur les décompostions quantitatives des hémicelluloses, celluloses et lignines. — Hoffmeister a publié (*Land. V. St.*, 1897-98) une méthode pour la séparation des hémi-celluloses, de la cellulose et du lig-

neux. Pour étudier l'inégale digestibilité de ces substances par les animaux, on procède de la façon suivante : un échantillon moyen de 30 à 40 grammes est préparé à l'état de forte division, on épuise à l'alcool et à l'éther, puis le résidu est mis à digérer à froid 6 à 8 heures dans l'acide chlorhydrique étendu ; le résidu lavé est traité à plusieurs reprises par l'ammoniaque, et finalement on fait digérer le résidu avec de la soude à 5-6 $^0/_0$.

Ces digestions sont continuées tant qu'il y a une dissolution ; ensuite, le dernier résidu est lavé à l'eau bouillante et séché à l'air. Les extraits sont neutralisés avec HCl et traités par l'alcool en excès : il se précipite des hémi-celluloses en flocons blancs ; on sèche et on y dose le furfurol.

Le résidu insoluble à la soude est attaqué par le réactif de Schweizer, la solution concentrée, puis évaporée à sec avec un peu d'acide nitrique. Le résidu est épuisée à l'acide chlorhydrique, puis azotique très étendu à froid, jusqu'à élimination de tout le cuivre, enfin lavé avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus, enfin à l'alcool, et sur la cellulose un peu brune restant on dose le furfurol.

Le résidu laissé par le réactif de Schweizer est séché, traité par HCl et l'eau, puis par l'ammoniaque, enfin par l'eau, et lavé à l'alcool, puis séché. Ce dernier résidu représente le ligneux et on y dose le furfurol.

Les résultats sont donnés par rapport à la matière sèche de la racine :

	Hémi cellulose	Cellulose	Ligneux	Furfurol $^0/_0$ de Hémi-cellulose	Furfurol $^0/_0$ de Cellulose	Furfurol $^0/_0$ de Ligneux
1re période de végétation	14,48 $^0/_0$	5,22	5,03	30,93	9,65	8,88
2e période de végétation	11,66 »	15,23	29,84	36,75	6,59	10,53
Squelette après la deuxième année .	13,22 »	36,57	38,94	26,54	9,98	15,98

On peut en déduire que le taux d'hémi-cellulose diminue de la première à la seconde année de végétation. C'est sous cette forme d'hémi-cellulose que se trouve la plus grande partie des pentoses la première année de végétation, car les 14,48 gr. d'hémi-cellulose donnent 4,47 gr. de furfurol, tandis que toute la racine n'en donne que 6,3 gr. ; les hémi-celluloses fournissent donc 70,95 $^0/_0$ de la dose totale de pentosanes de la racine.

Dans la deuxième année, on a en tout 9,02 $^0/_0$ de furfurol, et les 11,66 d'hémi-cellulose en donnent 4,28 gr., c'est-à-dire 47,45 $^0/_0$ du total. Les pentoses, la deuxième année, sont donc rassemblés bien plus dans la cellulose ou le ligneux. Les chiffres suivants montrent les proportions du furfurol total données par la cellulose et le ligneux :

	Cellulose	Ligneux
Première année	7,93	6,98
Deuxième année	11,08	34,81

La dose de pentosanes du ligneux est donc cinq fois plus grande la deuxième année, et on peut admettre que les pentosanes forment la matière incrustante des racines pendant la deuxième année de végétation.

De même, dans le squelette, en $^0/_0$ du furfurol total.

Hémi-cellulose	26,02 $^0/_0$
Cellulose	27,77 »
Ligneux . . . , ...	47,58 »

En comptant ensemble la cellulose et le ligneux, plus de 75 $^0/_0$ des pentosanes se trouvent rassemblés dans le squelette.

La viscosité des solutions sucrées pures et impures

Par MM. **Claassen** et **Schander**.

(*Centralblatt*, n° 41).

Des travaux antérieurs de Claassen ont montré que la viscosité des sirops dépend surtout de leur degré de saturation et de la température ; il est donc indispensable que les déterminations de viscosité soient faites dans des conditions bien déterminées de concentration et de température.

L'appareil employé est le viscosimètre d'Engler, construit d'abord pour les huiles de graissage ; il repose sur ce principe que la viscosité d'un liquide est en raison inverse du temps que met une quantité déterminée de ce liquide à traverser un tube étroit. Le récipient contenant le liquide est entouré d'une double enveloppe renfermant de l'eau chauffée par une couronne de gaz, et l'écoulement se fait par un ajutage de platine bien calibré, que l'on peut obturer avec une baguette en bois. Enfin on donne toujours la même hauteur initiale au liquide, et on mesure avec un compteur à secondes le temps nécessaire pour faire couler 100 ou 200 centimètres cubes.

On a opéré d'abord sur une solution saturée de sucre pur :

TABLEAU I

Températures	Secondes	Températures	Secondes
16°	476	42°	86
25°	330	51°	54
25°	246	61°	39
30°	164	68,5	33
37°	114	70,5	30

Il résulte de là qu'au-dessus de 30°, degré auquel la solution était saturée, la durée d'écoulement diminue de sept secondes par degré, et qu'au-dessous elle augmente de seize secondes aussi par degré.

On a cherché ensuite à déterminer l'influence exercée sur la viscosité pour diverses matières salines introduites en proportion connue dans une solution sucrée : celle-ci était saturée à 30°, et contenait, d'après les tables de Herzfeld, 219 parties de sucre °/₀ d'eau, soit 68,65 °/₀ de sucre : on lui donne le nom de *solution primitive*. La durée d'écoulement à 30° fut de 164 secondes pour 100 centimètres cubes ; on désigne également sous le nom de *chiffre de viscosité* la durée d'écoulement en secondes :

TABLEAU II

Sel ajouté	2,5 °/₀ Chiffres de viscosité	Différence	5 °/₀ Chiffres de viscosité	Différence	10 °/₀ Chiffres de viscosité	Différence
AzO^3K			138	— 26	117	— 47
KCl					144	— 20
SO^4KH					159	— 5
Sol. primitive	164		164		164	
Bisulfite de K	171	+ 7	176	+ 12		
Bicarbonate de K			188	+ 24		
Sulfate de K.	187	+ 23				
Acétate de K.	189	+ 25	206	+ 42	245	+ 81
Oxalate de K					246	+ 82
Tartrate de K					262	+ 98
Butyrate de K					262	+ 98
Phosphate de K	194	+ 30				
Sulfate de K.	195	+ 31				
Chl. de sodium					298	+ 134
Glucose					306	+ 142
Sucre					322	+ 158
Bicarb de soude	205	+ 41				
Acétate de Na			278	+ 114		
Hydrate de potasse					445	+ 281
Carbonate de K.					492	+ 328
Acétate de chaux			333	+ 169		
Chl. de Ca					737	+ 573
Carbonate de soude					1862	+ 1698
Chaux	537	+ 373				

La table III se rapporte aux additions de sucre : V indique le produit par 100 du rapport du sucre à l'eau et C le coefficient de sursaturation d'après Claassen, soit V/219, puisque 219 est la quantité de sucre dissous pour 100 centimètres cubes d'eau à 30° dans une solution saturée.

TABLEAU III

	V	C	Chiffres de viscosité	
1	100	»	22	non saturée
2	160	»	47	
3	188	»	88	
4	219	1	164	saturée
5	224	1,02	177	sursaturée
6	230	1,05	217	
7	236	1,08	248	
8	242	1,10	280	
9	248	1,13	318	
10	256	1,16	373	
11	270	1,23	464	

Il résulte de là que la viscosité va en croissant des sels de potasse à ceux de soude et de ceux-ci aux sels de calcium.

Les nitrate, chlorure et bisulfate de potassium sont seuls à diminuer la viscosité :

Les sulfates, sulfites et carbonates augmentent plus la viscosité que les bisulfates, bisulfites et bicarbonates correspondants.

Les sels d'acides organiques provoquent à peu près le même accroissement.

Les essais effectués sur les mélasses ont conduit à des résultats plus intéressants : On a fait avec les divers échantillons des solutions contenant 31,35 parties d'eau, 68,65 parties de sucre avec 10 ou 20 % de non sucre. Ces solutions, après addition de 10 % de non sucre, ont un quotient de pureté de 87,3 et le rapport de l'eau à la matière sèche est de 100 à 251.

TABLEAU IV

Provenance	+ 10 % non sucre	+ 20 % non sucre
Belgique	275,5	
Pr. rhénane (avec séparation)	288	
Est de la Prusse	295	
Silésie	308	
Anhalt (raffinerie)	312	
Dormagen 1896	324	6,21
Dormagen 1897 masse cuite 3e jet	319	6,27
Dormagen 1897 égout du précédent	322	

Ce tableau semble prouver que la viscosité varie d'une région à l'autre, c'est-à-dire que sa composition est différente suivant l'origine des mélasses.

Un autre essai montra qu'une faible acidité ou alcalinité a peu d'influence sur la viscosité.

M. Claassen fait remarquer que le sucre donne un accroissement de viscosité supérieur à celui que donnent la plupart des sels ; il faut, par conséquent, veiller à ce que les sirops mères ne soient que légèrement sursaturés ; cependant, lorsque la cristallisation a lieu à haute température, l'accroissement de viscosité dû à une sursaturation donnée est bien plus faible, et l'on peut par conséquent employer des sirops mères plus concentrés.

En ce qui concerne la sulfitation, M. Claassen pense que la transformation des sels organiques d'acides facilement volatils en sulfates est au moins douteuse : l'acide sulfureux n'agit que sur des jus contenant beaucoup d'alcalis libres ou carbonatés, parce que les sulfites alcalins augmentent moins la viscosité que les carbonates des mêmes bases ; mais cette influence doit être très faible, car la quantité d'alcalis libres ou carbonatés dans les jus est à peine sensible.

Il est erroné, d'après M. Claassen, de croire que l'acide sulfureux agit favorablement en expulsant les acides organiques volatils ; lorsque les jus redeviennent neutres pendant la cuite, l'action est plutôt mauvaise, car le sulfite neutre de potassium augmente la viscosité des jus plus que ne le font les sels organiques de potasse.

Influence des parasites de la graine sur le développement de la betterave.

Par **M. Stoklasa.**

(*Zuck. Ind in Böhmen*, 1899, 646).

La graine de betterave seule pèse à peine 3 à 4 milligrammes, et l'embryon, au début, ne pèse pas plus de 2 milligrammes ; la jeune betterave est donc l'une des plantes les plus délicates, et parmi celles que la moindre action nocive doit endommager pour longtemps.

Dans les glomérules, on trouve souvent des bactéries et des parasites, qui peuvent soit communiquer des maladies à la plante, soit même détruire complètement celle-ci.

En 1893, j'ai indiqué, comme remède de la rouille des racines, la macération des graines dans une solution d'acide phosphorique ; plus tard, en 1897, j'ai signalé la présence, dans les glomérules, d'un grand nombre de bactéries vivantes.

Hiltner de Tharandt considère les bactéries de la graine comme pouvant produire la rouille, mais sans prouver directement le fait ; enfin, dans un travail antérieur sur les maladies de la betterave (*Zeits. für Zuckind, in Böhmen*, 1898-609), j'ai indiqué les espèces bactériennes qu'on trouve le plus souvent dans les glomérules ; ce sont : Bac. subtilis, Bac. liquefaciens, Bac. fluorescens liquefaciens, Bac. mesentéricus vulgatus, Bac. mycoïdes ; plus tard, j'ai encore trouvé d'autres bactéries, la Bact. vulgare (*Proteus vulgaris*) et Bac. butyricus Hueppe.

Linhart (*Œster. Zeit.*, XXVIII, p. 15) a fait quelques essais d'infection par ces bactéries, notamment, les Bac. subtilis, mesentericus vulgatus, liquefaciens et mycoïdes ; j'en rappellerai une série. Le terrain de culture était du sable stérilisé, et la température était de 25-28 pendant le jour, et 18 à 20 la nuit.

Dans la série A, on prend 100 graines glomérules, trempées 6 heures à 36° dans l'eau.

Dans la série B, un même nombre de graines de même échantillon sont trempées 6 heures dans l'eau contenant quelques-unes des bactéries indiquées.

Dans la série C, les bactéries sont introduites dans le sable du germoir. Ici, tous les embryons furent infectés et ne se développèrent pas.

Germes		glomérules germant °/o	Germes malades		Glomérules malades	
Pour 150 glomérules			gravement	légèrement	gravement	légèrement
A { après 6 jours	205	91 °/o	0	1	0	1
» 12 »	217	94 »	0	1	0	1
B { » 6 »	196	85 »	31	38	22	21
» 12 »	221	88 »	48	38	24	21
C { » 6 »	0	0	0	»	»	»
» 21 »	0	0	0	»	»	»

En opérant séparément sur chaque espèce de bactéries, Linhart a constaté que le Bac. mycoïdes était un ennemi très dangereux de la betterave, puisque les graines trempées dans l'eau infectée par ce bacille donnent, après une très bonne germination, 76 °/0 d'embryons gravement malades et 13 °/0 légèrement, c'est-à-dire que 11 °/0 seulement restent indemnes, tandis que les autres espèces étudiées par Linhart n'exercent qu'une action très faible.

Linhart n'indique pas s'il a employé des graines stérilisées, de sorte qu'on peut craindre une action des bactéries apportées par les graines et capable de modifier l'influence exercée par les espèces ensemencées.

Mes expériences ont été faites dans du sable stérilisé et dans des boîtes de Petri également stérilisées; la température était de 28-30° dans le jour et de 15 à 20° pendant la nuit.

On stérilise les glomérules en les trempant une minute dans une solution de sublimé à 1 gramme par litre, puis elles sont lavées dans l'eau stérilisée et finalement placées dans de l'eau infectée par une culture sur agar ou dans du bouillon. On opère de la même manière avec de l'eau stérilisée seule. Chaque boîte de Petri est remplie à plus de moitié de sable stérilisé et on y dispose vingt-cinq glomérules. On prend, d'ailleurs, toutes les précautions pour qu'aucun ferment étranger ne s'introduise pendant les expériences; par exemple, le sable est maintenu humide avec de l'eau stérilisée.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Bactéries	Germés de 100 glomérules après 12 jours		Germes malades après 12 jours	°/o
	sans infection	avec infection		
I. Bac. Butyricus Huepe	216	210	72	34,28 °/o
II. Bac. vulgare (Proteus vulgaris)	256	240	120	50,00 »
III. Bac. mycoïdes	228	215	135	63,00 »
IV. Bac. subtilis	228	228	25	11,0 »
V. Bac. fluorescens liquefaciens	243	240	16	6,6 »
V. Bac. mesentericus vulgatus	212	210	12	5,7 »

On voit donc que le Bac. mycoïdes, le Bac. butyricus Huepe et le Bac. vulgare sont capables d'attaquer gravement les jeunes plantes.

Un fait important est que la résistance des graines à l'infection paraît dépendre de l'espèce de betterave. On a eu entre les mains un échantillon de graine qui échappait presque complètement à l'influence nocive des trois espèces bactériennes qu'on vient de citer; des expériences sont en cours d'exécution sur ce point intéressant.

En employant des antiseptiques, solutions de sublimé, d'acide phosphorique, sulfurique et carbonique, et aussi les vapeurs de chloroforme, on stérilise complètement les glomérules, et les jeunes plantes produites ne montrent aucune maladie dans le sable stérilisé; en outre, même dans la terre, elles se comportent beaucoup mieux que celles issues de graines non stérilisées. Ce fait a été observé pour la rouille notamment.

C'est là une propriété des plus importantes au point de vue physiologique comme au point de vue pratique. Il semble que les bactéries doivent absorber, au détriment de la plante, les sucres et les matières azotées assimilables des réserves et, par conséquent, les jeunes plantes deviennent anémiques et plus exposées aux chances de maladie.

La tendance à l'infection est surtout considérable quand l'embryon absorbe des matières digérées par des enzymes, ou quand l'action chlorophyllienne est gênée : les matières qui résultent de la peptonisation des albuminoïdes et de la décomposition de la lécithine offrent, en effet, un excellent terrain aux bactéries.

L'avantage de la stérilisation des graines est de mettre l'embryon à l'abri des bactéries, pendant les premiers temps de son développement, alors qu'il n'offre qu'une faible résistance; plus tard, l'infection peut venir du sol, mais la jeune plante est suffisamment vigoureuse pour en triompher.

En dehors des bactéries, on trouve dans les glomérules des parasites, notamment, d'après Frank : Phoma Betæ, Sporidesmium putrefaciens et Cercospora beticola. Frank a constaté que la Phoma Betæ est extrêmement abondante dans les cas de rouille, et il n'est pas inadmissible que la maladie soit amenée par ce parasite.

Les espèces Tylenchus, Enchytraeus et Dorylainaeus ont été trouvées également à l'état de vers dans les glomérules, et l'expérience a prouvé qu'elles pouvaient gravement détériorer les jeunes plantes ; on a observé dans un cas 53 % et dans l'autre 37 % de malades à cause de ces vers.

Enfin, des larves de diptères peuvent être aussi la cause de nombreux accidents.

De ces observations, il résulte que tous les parasites d'origine végétale ou animale des glomérules sont capables d'exercer une action destructive sur les embryons et de produire, soit une maladie, soit même la mort.

On peut en conclure l'utilité d'une stérilisation préalable de la graine.

Quant aux procédés à employer, Hiltner recommande l'acide sulfurique, tandis que Stoklasa donne la préférence à l'acide phosphorique à 30-36° Baumé (?); aussitôt après ce traitement, on trempe les graines dans un lait de chaux pour neutraliser l'acide.

Le traitement produit non seulement la stérilisation des graines, mais encore il élève le pouvoir germinatif et favorise la végétation de la plante.

La fabrication du glucose

Par **M. Sigm. Stein.**

(*The Intern. Sugar Journal*, 1899, p. 17).

Le glucose du commerce est un mélange de dextrose, maltose (?) et dextrine ; l'auteur traite seulement du glucose de grains et spécialement de maïs.

Le maïs contient de l'amidon, du glucose, de la matière grasse et des sons ; et comme l'amidon seul est utilisable pour le glucose, il faut éliminer les trois autres éléments ; les anciens procédés laissaient perdre une grande quantité de sous-produits de grande valeur.

Trempage. — Le grain est d'abord soigneusement nettoyé ; puis il est soumis à la trempe dans de grandes cuves en bois, avec de l'eau à 30°. On injecte ensuite dans l'eau du gaz contenant 0,3 % d'anhydride sulfureux. Cette opération dure environ trois jours, elle a pour but de dissoudre les matières gommeuses et de rendre plus aisé le broyage. Celui-ci a lieu soit avec des meules, soit avec deux paires de cylindres. Les premières donnent une farine grossière, tandis que les secondes la rendent beaucoup plus fine.

Séparation des germes. — La farine sortant du moulin est envoyée dans une cuve munie d'un agitateur mécanique et contenant de l'eau amidonnée provenant d'une autre opération ; les germes plus légers viennent flotter à la surface et sont enlevés par un tuyau débouchant à très peu de distance au-dessus du niveau de l'eau ; le mélange de germes et d'eau amidonnée passe à travers un tamis animé d'un mouvement de saccades, ce qui retient les germes, en laissant partir l'eau amidonnée.

On les turbine alors pour enlever l'eau adhérente, puis on les sèche à l'air chaud et on les presse en tourteaux pour en extraire ensuite l'huile à la manière habituelle.

Le contenu de la cuve débarrassée de germes est brassé vivement, de façon à former une masse assez consistante, puis expédié sur un système de tamis inclinés à 30° et agités continuellement, tandis qu'un courant d'eau coule constamment sur eux. Les sons sont ainsi retenus, tandis que l'amidon et le gluten traversent ce tamis. Les sons sont ou bien séchés ou vendus tels quels comme aliment pour le bétail.

Séparation de l'amidon et du gluten. — Cette séparation n'est pas difficile, le gluten ayant une densité bien moindre que l'amidon. On fait couler le mélange sur des tables très longues, 80 à 100 mètres et peu inclinées. L'amidon se dépose d'abord, tandis que le gluten est entraîné dans des citernes où il se dépose au bout de deux jours : on décante alors l'eau devenue claire.

L'amidon est recueilli, puis séché par la vapeur où l'air chaud refoulé par un ventilateur dans une étuve.

L'amidon ainsi obtenu, servant à la préparation du glucose, a la composition suivante :

Amidon	88,85 %	Gluten	0,49 %
Cellulose	0	Huile	0,04
Cendres	0,13	Humidité	10,89

Le gluten déposé dans la citerne est passé au filtre-presse, séché à l'air chaud, puis emballé et vendu comme aliment très estimé par les animaux : la moitié environ de ce gluten est digestible.

L'amidon est saccharifié par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, d'abord à la pression ordinaire, puis finalement sous une pression de 3 à 3,5 kil. jusqu'à ce que l'essai à l'iode indique la disparition de toute trace d'amidon.

La fabrication est continuée comme d'habitude, en neutralisant par le carbonate de soude ou la craie, puis décolorant au noir, évaporant au quadruple effet et cuisant dans le vide.

Sur le procédé Verley.

Par **M. Andrlik**.

(*Zuck. Ind. in Böhmen*, 1899, p. 341).

J'ai suivi, la campagne dernière, le traitement des jus par l'ozone, suivant le procédé Verley, à Noyon. Voici les observations faites :

Le procédé Verley consiste dans le traitement de jus concentrés à 20 Bé environ par de l'air ozonisé, 2 à 3 milligrammes d'ozone par litre d'air ; l'air ozonisé est envoyé pendant 2 à 4 heures dans le jus refroidi à 25-30° ; ensuite on injecte à froid de l'acide sulfureux, jusqu'à ce que l'acidité soit 0,02 %. Alors on ajoute de l'hydrate de baryte jusqu'à faible réaction alcaline, on fait bouillir, filtre et soumet à la cuite.

Ce procédé exige une installation particulière pour la production d'air ozonisé et des appareils pour l'ozonisation, la sulfitation et la neutralisation des jus; il faut encore un filtre-presse, pouvant retenir les précipités très fins comme le sulfite de baryte, un réfrigérant du jus, un laveur et une pompe pour l'air ozonisé.

L'organisation est la partie la plus intéressante; la production d'ozone a lieu par des décharges obscures d'un courant à 12000 volts, à travers une mince couche d'air constamment renouvelée par aspiration. Suivant la vitesse du renouvellement d'air, celui-ci est plus ou moins riche en ozone, mais l'échauffement de l'air, avec un contact un peu long, détruit une partie de l'ozone formé en plus. L'appareil Verley fournit de l'air à 2 ou 3 milligrammes d'ozone par litre, et son rendement est de 250 grammes d'ozone par cheval-heure, soit environ 25 % du rendement théorique.

Pour traiter 2000 quintaux de betteraves par jour, on a installé cent ozonisateurs en cinq batteries; le courant est fourni à 220-230 volts par une dynamo, et porté à 12000 volts par un transformateur Verley; 75 chevaux sont utilisés à la production de courant.

L'air ozonisé passe dans un épurateur, cylindre de fer doublé de plomb et contenant de la soude à 30° Baumé, destinée à détruire les composés oxygénés de l'azote qui auraient pu se former. Le jus est contenu dans des chaudières, et l'air ozonisé passe successivement dans toutes pour s'épuiser entièrement en ozone. Chacune des trois chaudières de Noyon contient environ 60 hectolitres de jus à 20° Baumé.

L'ozonisation commence par produire un abaissement de l'alcalinité et une coloration du jus, et c'est seulement en continuant que la décoloration se produit. A Noyon, le jus ozonisé est un peu trouble et légèrement plus foncé qu'avant le traitement; l'ozonisation seule ne provoque qu'une faible augmentation de pureté, mais en dehors des matières organiques entièrement oxydées, il y en a d'autres qui sont devenues précipitables par la baryte. Un autre avantage considérable est que le jus ozonisé a perdu complètement son goût typique de betteraves et qu'il ressemble tout à fait à du sucre de cannes. Il n'y a pas formation d'inverti.

Les analyses ont donné en % de la matière sèche :

	I		II		III	IV	
	Ordinaire	Ozonisé 2 h.	Ordinaire	Ozonisé 2 h.	Ozonisé 3 h. 1/2	Ordinaire	Ozonisé 4 h. 1/2
Sucre	90,58	92,24	90,70	91,14	92,17	90,48	91,59
Cendres. . . .	3,57	3,61	2,77	2,91	2,81	3,23	3,04
Organique . . .	5,85	4,05	6,53	5,95	5,02	6,29	5,31

Il y a donc une décroissance marquée des matières organiques, c'est-à-dire que l'on a pu éliminer du non-sucre organique qui avait résisté aux procédés ordinaires d'épuration.

Mon opinion est que la grandeur de l'épuration dépend de l'alcalinité, de la durée d'ozonisation, de la température, et aussi de la base employée pour l'épuration supplémentaire. J'ai observé qu'avec la chaux, on avait une décoloration du jus ozonisé, et peut-être pourrait-on faire ainsi l'économie de la baryte.

Comme composition moyenne des jus, on a :

	Jus ordinaire	Jus ozonisé	Augmentation de pureté
Sucre	90,59	91,74	+ 1,15
Cendres	3,29	3,14	
Organique.	6,22	5,12	

C'est-à-dire qne sur 100 de non-sucre organique, on en a éliminé 17,6 %.

Cette destruction ne paraît pas porter sur les matières azotées, car le taux d'azote a été trouvé presque le même avant et après ozonisation.

Les jus ozonisés se cuisent plus facilement, avec une économie de 9 heures par 24 heures, et on obtient plus de cristallisé, d'un goût agréable, ne rappelant pas celui de la betterave. Les masses cuites sont neutres à la phénolphtaléine et alcalines au tournesol; enfin, le rendement rapporté à la betterave est accru d'environ 0,3 %.

Le procédé Verley, qui ne semble pas arrivé à son dernier terme de perfectionnement, paraît ouvrir la voie à la consommation directe du cristallisé produit en sucrerie, sans avoir besoin de passer par la raffinerie.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Préparation des solutions titrées d'acide sulfurique.

Par **M. Arthur Marshall.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 4).

Différentes méthodes ont été proposées pour la préparation des solutions titrées d'acides et d'alcalis. Toutes ces méthodes impliquent nécessairement la pesée exacte d'une substance de composition connue.

Gay-Lussac recommandait le carbonate de soude Na^2CO^3. La méthode est d'un emploi très répandu. Et cependant, il n'est pas facile de préparer du carbonate de soude anhydre, absolument exempt de toute impureté. En tout cas, les opérations que nécessite cette méthode sont extrêmement longues. Il est presque impossible de peser le carbonate de soude sans qu'il absorbe une petite quantité d'humidité atmosphérique. Un autre inconvénient du carbonate de soude est qu'il ne peut pas être titré avec les acides en employant le tournesol comme indicateur, si ce n'est à la température de l'ébullition. A cette température, le changement de couleur du tournesol n'est pas aussi net qu'à froid.

Mohr préconise l'emploi de l'acide oxalique cristallisé $C^2H^2O^4, 2H^2O$; mais il est extrêmement difficile d'obtenir des cristaux purs et secs, contenant une proportion constante d'eau d'hydratation.

Un grand nombre d'autres substances ont été proposées par divers auteurs. Toutes sont sujettes à des objections, soit par suite de la difficulté que l'on éprouve à les obtenir à un état de pureté suffisante, soit à cause des complications que présentent les procédés de purification, soit à cause de l'inexactitude des résultats obtenus, soit enfin par suite du peu de netteté de la réaction finale. J'énumère ci-dessous les substances que l'on a proposées pour cet usage :

Le carbonate de potasse (Gabba, *Analisi Chimica*, I, 1880, 333), l'oxalate acide de potassium (*Chemical News.*, vol. 63, p. 93), le tétroxalate de potasse (*Chem. Zeit.*, 1881, 519), le sulfate de cuivre (*Zeit. f. anal Chem.*, 1881, 519 ; *Chem. News.*, vol. 63, p. 93), l'alun de potasse (Fresenius), le bitartrate de potasse (*Chem. Zeit.*, 1881, 519 ; *Zeit. f. anal. Chem.*, 1886, 333 ; 1892, 43), le borax (*Chem. News.*, vol. 71, p. 296 ; vol. 72, p. 5, p. 84), le bichromate de potasse (*Zeit. f. anorg. Chem.*, 1893, p. 84), le sulfate d'ammoniaque (*Zeit. f. anal. Chem.*, 1882, 165). Toutes les substances contenant de l'eau de cristallisation sont susceptibles de s'effleurir, et sont par conséquent inutilisables.

Les solutions titrées que l'on emploie le plus souvent sont celles d'acide sulfurique et de soude caustique ; la préparation de ces solutions par les meilleures des méthodes citées plus haut nécessite un nombre considérable d'opérations, dont chacune est sujette à des causes d'erreur. Par conséquent, même en prenant les soins les plus méticuleux, il est impossible de garantir l'exactitude du titre au-dessous de 0,2 %.

Les déterminations très précises des densités des solutions d'acide sulfurique effectuées par Pickering (*Journ. Chem. Soc. Trans.*, 1890, 61-184) fournissent le moyen de préparer des solutions titrées d'une très grande exactitude. En ce qui concerne l'exactitude des chiffres fournis par Pickering, il ne peut y avoir aucun doute. La teneur en acide a été déterminée d'après les points de congélation d'une série d'acides contenant un peu plus d'eau et un peu plus d'anhydride que H^2SO^4 lui-même. Pickering prétend, avec juste raison, que cette méthode est plus exacte qu'aucune de celles basées sur l'analyse chimique ; l'erreur dans la composition de ses solutions acides n'est pas supérieure à 0,01 %. Par l'emploi des formules ou des tables que j'ai calculées d'après les chiffres fournis par Pickering, on peut préparer une solution d'acide sulfurique de titre très rigoureux, et cela beaucoup plus aisément et rapidement que par aucune autre méthode, car il est toujours facile d'obtenir à bon compte de l'acide sulfurique très pur.

En pratique, aucune méthode volumétrique n'est exacte à 0,1 % près. Il est cependant possible, en prenant quelques soins, d'obtenir des résultats tombant dans ces limites. En formulant mes indications pour la prise de densité, j'ai donc pris cette valeur comme erreur maximum permise. Si l'on veut réduire l'erreur au cinquième de ce chiffre, c'est-à-dire à 0,02 %, il suffit de procéder à la mesure des volumes et aux pesées avec une approximation cinq fois plus grande.

Les tables II et III ci-jointes ont été établies avec un degré d'exactitude suffisant pour les rendre utilisables, par interpolation, dans cette limite d'exactitude de 0,02 %.

En déterminant la concentration d'acide la plus avantageuse pour la détermination de la densité, il est nécessaire de considérer l'erreur qui sera introduite *a*) en prenant la densité, et *b*) en mesurant la température à laquelle cette densité est prise. L'erreur introduite par les mêmes écarts à différents pourcentages est donnée dans la table I. On verra que l'erreur due à ces deux causes atteint son minimum à 80 %.

TABLE I

H^2SO^4 % en solution	Erreur % introduite par une différence de		H^2SO^4 % en solution	Erreur % introduite par une différence de	
	(*a*) 0,001 en densité	(*b*) 0°,1 C en température		(*a*) 0,001 en densité	(*b*) 0°,1 C en température
5	3,00	0,83	75	0,14	0,14
10	1,41	0,56	80	0,11	0,11
30	0,41	0,29	85	0,13	0,14
50	0,20	0,16	90	0,21	0,23
60	0,15	0,12	95	0,60	0,60
70	0,15	0,13			

Pour être certain que les solutions titrées soient exactes à 0,1 %, la température doit être exacte à 0°,5 C. et la densité doit être connue à 0,0005 près.

Mode opératoire. — On commence par se procurer de l'acide sulfurique aussi pur que possible, et on l'étend de la moitié environ de son volume d'eau distillée. L'acide est refroidi, et sa densité est déterminée à 18°C., ou à 15°C., ou enfin à 15°,5 C. La température doit être exacte à 0°,5 C. près, et la densité doit être déterminée à 0,0005 près. Si l'on emploie un tube de Sprengel de 25 centimètres cubes de capacité, les pesées doivent être exactes à 0,01 gramme près.

La densité étant connue, le titre de l'acide peut être calculé au moyen des formules empiriques 1, 2 ou 3.

Soit S_{15} la densité de l'acide à 15°C. et P le pourcentage de H^2SO^4 qu'il contient. Nous avons alors :

(1) $$P = 86 \times S_{15} - 69{,}00$$

Soit $S_{15,5}$ la densité de l'acide à 15°,5 C. et S_{18} sa densité à 18°C. Nous avons de même :

(2) $$P = 86 \times S_{15,5} - 68{,}97$$

(3) $$P = 86 \times S_{18} - 68{,}82$$

Les pourcentages calculés au moyen de ces formules ne diffèrent jamais de plus de 0,04 du chiffre réel, pourvu qu'ils soient compris entre 66 et 81 %. Les formules sont calculées en supposant que les poids, d'après lesquels ont été calculées les densités, ont subi la correction relative au déplacement de l'air.

On calcule ensuite la quantité d'acide nécessaire pour la préparation de la solution titrée.

Soit :

P, le pourcentage de H^2SO^4 en poids dans l'acide concentré.

A, le nombre de grammes de H^2SO^4 que l'on veut avoir dans un litre de solution titrée.

n, le nombre de litres de solution à préparer.

W, le poids d'acide (en grammes) qu'il faudra peser pour ces *n* litres. Nous avons :

$$W = nA \times \frac{100}{P}.$$

On pèse donc W grammes d'acide concentré, et on complète à *n* litres au moyen d'eau distillée.

Les pourcentages donnés par les formules empiriques ci-dessus sont suffisamment exacts pour les besoins ordinaires ; l'erreur maximum qu'elles pourraient introduire est de 1 : 1500. Mais on peut obtenir des résultats plus exacts au moyen des tables II et III. Si l'on prend beaucoup de soins, l'erreur dans le pourcentage en H^2SO^4 n'excèdera pas 1 : 7000. Les poids qui ont servi au calcul de ces tables ont subi la correction relative au déplacement de l'air. Les poids d'acide et d'eau contenus dans le tube de Sprengel doivent donc être corrigés d'une façon analogue. A moins qu'on ne cherche une exactitude scrupuleuse, cette correction peut être faite en retranchant 0,001 de la densité non corrigée (1).

TABLE II

DONNANT LE TITRE DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE, D'APRÈS LES DENSITÉS PRISES A 15°C.
(EAU A 15°C = 1)

Densité	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Densité
1,60	68,72	68,80	68,89	68,97	69,06	69,15	69,23	69,32	69,40	69,49	1,60
1,61	69,58	69,66	69,75	69,84	69,92	70,01	70,09	70,18	70,26	70,35	1,61
1,62	70,43	70,52	70,60	70,69	70,77	70,86	70,94	71,03	71,11	71,20	1,62
1,63	71,28	71,37	71,45	71,54	71,62	71,71	71,80	71,88	71,97	72,05	1,63
1,64	72,13	72,22	72,30	72,69	72,47	72,56	72,64	72,73	72,81	72,90	1,64
1,65	72,98	73,07	73,15	73,24	73,32	73,41	73,49	73,57	73,66	73,74	1,65
1,66	73,83	73,91	74,00	74,08	74,17	74,25	74,34	74,42	74,51	74,59	1,66
1,67	74,68	74,76	74,85	74,93	75,02	75,10	75,19	75,27	75,36	75,44	1,67
1,68	75,52	75,61	75,69	75,78	75,86	75,95	76,03	76,12	76,21	76,29	1,68
1,69	76,38	76,47	76,55	76,64	76,72	76,81	76,90	76,98	77,07	77,15	1,69
1,70	77,24	77,33	77,41	77,50	77,59	77,67	77,76	77,84	77,93	78,02	1,70
1,71	78,10	78,19	78,28	78,36	78,45	78,53	78,62	78,71	78,79	78,88	1,71
1,72	78,97	79,05	79,14	79,22	79,31	79,40	79,48	79,57	79,65	79,74	1,72
1,73	79,83	79,91	80,00	80,09	80,18	80,27	80,37	80,46	80,55	80,64	1,73
1,74	80,73	80,82	80,91	81,00	81,10	81,19	81,28	81,37	81,46	81,55	1,74
1,75	81,64	81,73	81,83	81,92	82,01	82,11	82,21	82,30	82,40	82,50	1,75
1,76	82,60	82,70	82,79	82,89	82,99	83,09	83,19	83,28	83,38	83,48	1,76
1,77	83,58	83,68	83,77	83,87	83,97	84,07	84,16	84,26	84,36	84,45	1,77

La table à 18°C. (table III) est un peu plus exacte que celle à 15°C. (table II), parce que la température de 18°C. est précisément une de celles choisies par Pickering pour la détermination des densités.

La méthode que je viens de décrire est à la fois exacte et rapide. Une solution titrée d'acide sulfurique peut être ainsi préparée dans l'espace d'une heure. Lorsque la densité de l'acide concentré a été déter-

(1) Richmond a publié (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1890) une table des densités des solutions d'acide sulfurique contenant 90 à 100 % H^2SO^4. Il a également proposé de prendre la densité de la solution titrée et d'en déduire la teneur en H^2SO^4 au moyen des chiffres fournis par Pickering (*Analyst*, 1892, 107).

minée, on peut la considérer comme constante pendant très longtemps, et se servir de cet acide pour préparer en quelques minutes de nouvelles solutions titrées.

TABLE III

DONNANT LE TITRE DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE D'APRÈS LES DENSITÉ PRISES A 18°C. (EAU A 18°C = 1)

Densité	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Densité
1,60	68,89	68,97	69.06	69,15	69,23	69,32	69,40	69,49	69,58	69,66	1,60
1,61	69,75	69.83	69,92	70,01	70,09	70,18	70,26	70,35	70.43	70.52	1,61
1,62	70,61	70,69	70,78	70,86	70,95	71,03	71,12	71,20	71,29	71,37	1,62
1,63	71,46	71,55	71,63	71,72	71,80	71,89	71,97	72,06	72,14	72,23	1,63
1,64	72,31	72,40	72,48	72,57	72,65	72,74	72,82	72,91	72,99	73,08	1,64
1.65	73,16	73,25	73,33	73,42	73,50	73,59	73,67	73,76	73,84	73,93	1,65
1,66	74,01	74,10	74,18	74.27	74,35	74,44	74,52	74,61	74,69	74,78	1,66
1,67	74,86	74,95	75,03	75.12	75,20	75.29	75,37	75,46	75,54	75,63	1,67
1,68	75,71	75,80	75,88	75,97	76,05	76.14	76,22	76,31	76,40	76,48	1,68
1,69	76,57	75,65	76,74	76.82	76,91	76,99	77,08	77.17	77.25	77,34	1,69
1,70	77,42	77,51	77,59	77,68	77,77	77,85	77,94	78 03	78,11	78,20	1,70
1,71	78,29	78,37	78,46	78 55	78,63	78,72	78,81	78,90	78,98	79,07	1,71
1,72	79,16	79,24	79,33	79,42	79,51	79,59	79,68	79 77	79,85	79.94	1,72
1,73	80,03	80.12	80,61	80,30	80,39	80,48	80,57	80,66	80,75	80,84	1,73
1,74	80,93	81,02	81,21	81,21	81,30	81,40	81,49	81,58	81,67	81,76	1,74
1,75	81,86	81,95	82,04	82,14	82,24	82,34	82,44	82,53	82,63	82,72	1,75
1,76	82,82	82,92	83,02	83,13	83,23	83,32	83,42	83,52	83,62	83,72	1,76
1,77	83,82	84 92	84,02	84,12	84,22	84,33	84,43	84,54	84,65	84,77	1,77

Je ne crois pas nécessaire de donner ici des chiffres prouvant la valeur de ma méthode. pour la seule raison que cette méthode est elle-même beaucoup plus exacte que n'importe quelle méthode analytique.

On pourra objecter qu'il est difficile de se procurer un acide sulfurique suffisamment pur pour permettre d'atteindre ce degré d'exactitude. Pour élucider ce point, je me suis procuré, chez un fabricant bien connu, un acide marqué « pur ». (La même maison vend, à un prix beaucoup plus élevé, un acide marqué « pur, pour analyses »). J'ai prélevé un échantillon de l'acide marqué « pur », et je l'ai de nouveau purifié en le faisant cristalliser dans un mélange réfrigérant, et en rejetant l'eau-mère. Cette opération a été répétée plusieurs fois. Au moyen de cet acide purifié, j'ai préparé une solution titrée par la méthode décrite plus haut, et une autre solution titrée a été préparée, de la même façon, au moyen de l'acide original non repurifié. Des volumes égaux de ces deux solutions ont alors été titrés à la soude avec le plus grand soin. Les volumes de soude employés dans chaque cas furent les suivants :

Solution de l'acide original.	56,89 centimètres cubes
Solution de l'acide purifié	56,87 »

Les deux solutions sont donc d'égale force, dans les limites des erreurs d'expérience, ce qui montre qu'il n'est pas difficile d'obtenir des solutions d'acide sulfurique dans un grand état de pureté.

Emploi de l'oxygène comprimé dans l'analyse organique élémentaire, et de la chaux sodée dans la détermination quantitative de l'acide carbonique.

Par **MM. Francis G. Benedict** et **Olin P. Tower.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, n° 5, p. 399).

La méthode ordinaire d'analyse organique élémentaire, dans laquelle on fait usage d'un mélange d'air et d'oxygène contenu dans un gazomètre, suffit lorsqu'on n'a que quelques déterminations à faire. Mais tous les chimistes savent que cette manipulation exige un temps considérable, et qu'elle devient inutilisable lorsqu'il s'agit d'effectuer rapidement un grand nombre d'analyses. C'est cependant cette méthode, déjà ancienne, que décrivent encore les manuels de chimie, et nous la décrirons à notre tour, mais pour la discuter plus aisément. La voici :

L'oxygène, obtenu par chauffage d'un mélange de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse, est recueilli sur l'eau dans un gazomètre de Mitscherlich. Il est ensuite débarrassé de son acide carbonique et séché au moment où il pénètre dans le tube à combustion. La substance est brûlée à la manière ordinaire dans un tube rempli d'oxyde de cuivre en grains. L'eau résultante est recueillie dans un tube contenant du coton de verre imbibé l'acide sulfurique, et l'acide carbonique est absorbé dans un laveur à potasse, suivi d'un petit tube à acide sulfurique pour recueillir la vapeur d'eau provenant de la solution de potasse. A la fin d'une série de tubes d'absorption, on place un petit tube en U contenant du chlorure de calcium fondu, pour retenir l'humidité de l'air en cas d'absorption. Lorsque la substance est complètement brûlée et qu'on a fait passer un courant d'oxygène, on déplace cet oxygène de tout le système au moyen d'un courant d'air.

La méthode de préparation de l'oxygène indiquée plus haut présente plusieurs inconvénients. Le temps nécessaire à produire et à recueillir le gaz est considérable.

Les impuretés que renferme le bioxyde de manganèse déterminent la formation d'un peu d'acide

carbonique, ce qui nécessite une purification préalable du gaz avant son emploi. L'oxygène contenu dans le gazomètre se trouve constamment en contact avec l'eau et se sature d'humidité. Pour éliminer toute trace d'acide carbonique et de vapeur d'eau, il faut faire passer l'oxygène très lentement à travers l'appareil de purification. De plus, en raison des grandes quantités d'impuretés que renferme le gaz, les substances employées pour sa purification (potasse caustique, acide sulfurique) doivent être fréquemment renouvelées.

L'emploi des gazomètres de Pepy ou de Mitscherlich est d'un usage à peu près général. Ces gazomètres, s'ils sont construits en métal, se détériorent assez vite au contact des vapeurs acides toujours présentes dans le laboratoire, et ils nécessitent de continuelles réparations. Les gazomètres en verre ne présentent pas tous ces inconvénients ; mais ils sont encore munis de tubes et de robinets métalliques pour l'introduction et l'écoulement du gaz. Ces robinets s'usent rapidement, et des fuites ne tardent pas à se produire. Enfin, les appareils en verre sont toujours fragiles, d'une manipulation délicate, et ils coûtent fort cher.

Pour supprimer tous ces inconvénients, nous faisons usage d'oxygène comprimé dans des obus ou cylindres en acier. L'oxygène que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce sous cette forme est d'une grande pureté. Autrefois, on faisait usage d'hydrocarbures pour le graissage des appareils compresseurs, et l'oxygène en était toujours plus ou moins souillé, ce qui constituait évidemment un inconvénient capital dans l'utilisation de ce gaz à l'analyse quantitative. Aujourd'hui, on remplace les huiles de graissage par le graphite, et l'on élimine du même coup toutes les impuretés que pouvaient apporter les hydrocarbures volatils. Dans les nombreux essais que nous avons faits de l'oxygène comprimé du commerce, nous n'avons jamais pu déceler la moindre trace d'hydrocarbure à la suite du tube à acide sulfurique qui termine l'appareil dessécheur.

L'oxygène comprimé du commerce est relativement sec et exempt d'acide carbonique, en sorte que sa purification est extrêmement simple. L'acide carbonique est absorbé par la chaux sodée dans un petit tube en U. En raison de la très faible proportion d'acide carbonique que contient le gaz, un seul tube suffit à décarbonater le gaz nécessaire à 25 combustions au moins (1).

Le tube à chaux sodée est suivi de l'appareil dessécheur, consistant en un flacon laveur de 12 centimètres de haut et rempli à moitié d'acide sulfurique concentré. Ce flacon permet en même temps de contrôler la vitesse d'écoulement du gaz. A la suite, on place un petit tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour retenir toute trace d'humidité qui aurait échappé à l'absorption. Mais, en général, le laveur absorbe la totalité de l'eau, et le tube à ponce sulfurique n'augmente pas de poids.

L'oxygène contenu dans l'obus étant à une pression considérable, il faut en régler convenablement le débit, et, dans ce but, on peut faire usage du dispositif très simple que nous allons décrire.

Un tube en caoutchouc, fixé à la prise de gaz de l'obus, est relié à un tube en **T** dont une branche plonge de 2,5 c. dans le mercure que contient un flacon muni d'un bouchon à deux trous. Le second trou reste ouvert. L'autre branche du tube en **T** porte un tube en caoutchouc relié à l'appareil de purification, qui est lui-même relié au tube à combustion par un autre tube en caoutchouc muni d'une pince à vis. Lorsqu'on ouvre légèrement la valve de l'obus à oxygène, le gaz s'écoule et commence à barboter dans le laveur à acide sulfurique. Jusqu'ici il ne passe pas d'oxygène à travers le mercure. Si maintenant on veut régler le débit, il suffit de fermer la pince à vis jusqu'à ce qu'on ait obtenu la vitesse d'écoulement désirée. Tout excès de gaz s'échappera à travers le mercure. Il est toujours possible de régler la valve de l'obus de manière à annuler presque complètement la perte de gaz par le laveur à mercure.

Le remplissage du tube à combustion s'effectue à la manière ordinaire.

L'eau formée pendant la combustion est absorbée, comme d'habitude, dans un tube en U contenant du coton de verre imbibé d'acide sulfurique. Quant à l'acide carbonique, il est absorbé dans un tube en U rempli de chaux sodée. Celui-ci est suivi d'un autre tube, dont la première branche renferme de la chaux sodée, et la seconde du chlorure de calcium fondu.

Des essais répétés nous ont montré que la chaux sodée, préparée comme nous le verrons plus loin, absorbe l'acide carbonique plus complètement et plus rapidement que la solution de potasse caustique.

Pour prévenir toute absorption d'humidité atmosphérique en cas d'absorption, le système est terminé par un petit laveur à acide sulfurique concentré.

L'absorption progressive de l'acide carbonique par la chaux sodée est indiquée par un changement de teinte de celle-ci. La chaux sodée fraîchement préparée est légèrement jaunâtre, tandis que la portion transformée en carbonate est d'un blanc pur. Aucune indication de ce genre n'existe avec la potasse caustique, et il faut, dans ce cas, se borner à noter l'augmentation de poids du laveur. Comme l'acide carbonique est absorbé dans la branche antérieure du tube, on observe une ligne de démarcation qui s'avance au fur et à mesure de la carbonatation. Enfin, les laveurs à potasse sont d'un prix assez élevé, tandis que l'emploi de tubes en U n'exige qu'une dépense insignifiante.

Voici, à titre d'exemples, quelques résultats d'analyses obtenus par ce mode opératoire :

Substance	Quantité analysée (grammes)	CO^2 trouvé (grammes)	Carbone		Eau trouvée (grammes)	Hydrogène	
			trouvé °/0	théorie °/0		trouvé °/0	théorie °/0
Sucre de canne.	0,2000	0,3075	41.94	42,10	0,1145	6,41	6,43
» »	0,2018	0,3111	42,05	»	0,1138	6,42	»
Acide benzoïque	0,2058	0,3193	68,83	68,85	0,0911	4.95	4.92
» »	0,1738	0,4388	68,47	»	0,0780	5,02	»

(1) Tous nos tubes en U ont 125 millimètres de hauteur et 15 millimètres de diamètre intérieur.

La principale caractéristique de notre procédé est l'emploi de la chaux sodée. Cette chaux sodée, telle qu'on la prépare et vend dans le commerce, est un mélange de soude caustique et de chaux caustique que l'on granule après fusion. Jusqu'ici, on l'a principalement employée pour dessécher les gaz et déterminer l'azote organique. Cette chaux sodée n'a qu'un très faible pouvoir absorbant vis-à-vis de l'acide carbonique. Pour absorber facilement ce gaz, la chaux sodée doit être humide. Cette humidité est obtenue d'une manière convenable en modifiant le procédé de préparation.

Un kilogramme de soude caustique du commerce est traité par 500 à 600 centimètres cubes d'eau dans une marmite en fer. On obtient aussi une solution très concentrée, ou plutôt une pâte fine. Pendant que cette pâte est encore chaude, on lui incorpore 1 kilogramme de chaux vive grossièrement pulvérisée. On agite constamment avec une tige de fer, et l'addition de la chaux doit être très rapide.

La chaux vive s'éteint aux dépens de l'eau de la soude ; le mélange s'échauffe et l'eau se vaporise. A ce moment, il faut agiter sans cesse, et broyer les morceaux qui pourraient s'agglomérer. Il est parfaitement inutile de chauffer la marmite extérieurement. Dès que le mélange est refroidi, on l'introduit dans des flocons à large goulot munis de bouchons de verre paraffinés.

Bien que l'humidité soit nécessaire pour assurer l'absorption complète de l'acide carbonique, la quantité d'eau entraînée d'un tube à chaux sodée par un courant d'air est bien inférieure à celle qu'entraîne un courant d'air dirigé dans un laveur à potasse caustique. En supposant que la chaux sodée employée dans notre méthode est un mélange des hydrates de soude et de chaux, et que ce sont les carbonates normaux qui se forment par le passage de l'acide carbonique, nous aurons vraisemblablement les deux équations suivantes :

$$Ca(OH)^2 + CO^2 = CaCO^3 + H^2O.$$
$$2NaOH + CO^2 = Na^2CO^3 + H^2O.$$

Ainsi, une molécule d'acide carbonique absorbé met une molécule d'eau en liberté dans un cas comme dans l'autre. Donc, pour chaque gramme d'acide carbonique absorbé, il y a mise en liberté d'environ 0,4 gr. d'eau. Mais, en réalité, dans la pratique, une faible proportion seulement de cette eau se dégage du tube à chaux sodée.

Le carbonate de soude qui se forme semble retenir cette eau par hygroscopie. Alors que le carbonate de soude à 10 molécules d'eau abandonne son eau de cristallisation avec la plus grande facilité, le carbonate anhydre, au contraire, absorbe l'eau avec une grande avidité, et c'est à cette cause qu'il faut attribuer la facilité avec laquelle le tube à chaux sodée retient l'eau. S'il était possible de former, dans cette opération, les bicarbonates de chaux et de soude, l'eau serait retenue chimiquement, et, en fait, ne serait pas mise en liberté.

En résumé, la chaux sodée, préparée comme nous l'avons dit, est un réactif excellent, aussi bien pour dessécher les gaz que pour absorber l'acide carbonique. Nous l'employons depuis longtemps déjà, et elle nous a toujours donné des résultats très satisfaisants.

Titrage des persulfates.

Par **MM. Le Blanc** et **M. Eckardt.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 1899, p. 355).

La découverte, faite par Marshall (1), d'un procédé commode pour la préparation des persulfates, a provoqué un grand nombre de recherches sur ce genre de corps. Après Marshall, Elbs (2) et Schönherr se sont occupés de la production électrolytique des persulfates et de l'étude de leurs réactions. Au point de vue des propriétés physiques, ces corps ont été étudiés par Berthelot (3), Löwenherz (4), Bredig (5) et Möller (6). L'industrie a déjà tiré parti de l'acide persulfurique et de ses sels, et commence à les employer en quantités considérables. Il est d'ailleurs difficile de dire, quant à présent, si l'utilisation des persulfates se développera encore davantage, puisque l'étude scientifique de ces corps n'est pas encore terminée.

Quoi qu'il en soit, on comprend qu'il y ait intérêt, dès aujourd'hui, à posséder une méthode simple, permettant de déterminer rapidement la teneur d'une solution de persulfate en oxygène actif. Dans ce but, Marshall (7), Löwenherz (8), Möller (9), Elbs (10) et Schönherr ont déjà proposé d'ajouter au persulfate un excès d'une solution de sel ferreux, et de titrer cet excès au permanganate. Aucun de ces auteurs n'a fourni d'indications spéciales sur le mode opératoire ; tous se sont bornés à montrer l'exactitude de la méthode par des analyses de contrôle effectuées d'une manière différente.

La remarque de Poleck (11), d'après laquelle il faudrait ajouter à 0,2 gr. de persulfate 4 fois à 4 fois 1/2 son poids de sel de fer, paraît quelque peu étrange.

Ayant eu à nous occuper de la fabrication des persulfates et à mesurer leur pouvoir d'oxydation, nous avons eu recours aux méthodes en question, et nous nous sommes tout de suite heurtés à certaines difficultés. Les sels que nous avons préparés ne montraient qu'un pouvoir d'oxydation absolument insignifiant, non seulement entre nos mains, mais aussi entre celles d'autres chimistes qui avaient bien voulu se charger de les analyser. Les analyses fournissaient, d'ailleurs, des résultats fort peu concordants,

---

(1) *J. Ch Soc.*, LIX, 771 ; *Monit. scient.*, nov. 1897, p. 818. — (2) *J. f. prakt. Chem.*, XLVIII, 185 ; *Zeit. Elektr.*, I, 417 ; II, 245 ; *Zeit. ang. Chem*, 1897, 195. — (3) *Compt. Rend.*, CXIV, 875. — (4) *Chem. Zeit.*, XVI, 838. — (5) *Zeit. phys. Ch.*, XII, 230. — (6) *Zeit. phys. Chem.*, XII, 555.
(7) *Loc. cit.* — (8) *Loc. cit.* — (9) *Loc. cit.* — (10) *Loc. cit.* — (11) *Chem. Zeit*, XX, 631.

Nous nous sommes décidés à étudier la question d'un peu plus près, et nous avons presque aussitôt découvert la cause de l'anomalie. La réaction entre le persulfate et le sel de protoxyde de fer ne s'effectue que très lentement à la température ordinaire du laboratoire, ce qui explique les faibles résultats obtenus. L'erreur, en effet, peut atteindre 20 et même 30 %. Au contraire, à température élevée, on obtient facilement des résultats très exacts.

Nous allons citer quelques exemples qui suffiront à éclaircir la question.

Par recristallisation du persulfate de potasse commercial (qui contient un peu de persulfate d'ammoniaque), nous avons obtenu un sel suffisamment pur, qui ne donnait avec le chlorure de baryum qu'un trouble opalescent. On a pris un poids connu de ce sel, qu'on a placé dans un creuset taré ; on a chauffé d'abord doucement, pour éviter les pertes par projections, puis on a calciné jusqu'à poids constant.

Le sel se décompose d'après l'équation :

$$K^2S^2O^8 = K^2SO^4 + SO^3 + O.$$

A l'aide de la perte de poids, on peut donc déterminer la teneur en persulfate de l'échantillon analysé. Nos résultats ont été les suivants :

(1) 0,5995 gramme $K^2S^2O^8$ a donné 0,3845 gramme de résidu

(2) 0,6030 » » » 0,3865 » »

Si l'on admet — ce qui est probable — que le résidu est uniquement formé de sulfate de potasse, et que ce sulfate se trouvait à l'état de persulfate dans l'échantillon primitif, on en déduit que la teneur en persulfate du sel analysé était de 99,54 % d'après la première analyse, et de 99,50 % d'après la seconde. Il est évident toutefois que ce sel était souillé d'une petite quantité de persulfate d'ammoniaque [1].

On a dissous 2,474 gr. de persulfate analysé et on a complété le volume du liquide à 100 centimètres cubes. Pour chaque titrage on opérait sur 10 centimètres cubes de cette solution, auxquels on ajoutait 5 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,16. On versait alors un excès (1 à 10 centimètres cubes en trop) d'une solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque (à 30 grammes par litre), et l'on titrait l'excès de fer au moyen d'une solution de permanganate de potasse à 2,4 gr. par litre.

Voici maintenant la description des différents essais :

1. — Au mélange, préparé comme nous venons de le dire, on a ajouté environ 100 centimètres cubes d'eau distillée à 70°-80° C. ; puis, sans chauffer davantage, on a titré au permanganate. Le permanganate lui-même avait été titré en double au moyen de sel de Mohr pur et au moyen d'acide oxalique. Les résultats ont été les suivants :

a) 24,67, *b*) 24,60 cc. de solution de fer, ce qui donne, pour le sel solide analysé, *a*) 99,71 %, *b*) 99,79 % de persulfate de potasse pur.

2. — Le mélange précédent a été préparé dans une atmosphère d'acide carbonique ; on a ajouté 100 centimètres cubes d'eau distillée et bouillie, on a porté la solution à la température de 60°C., et l'on a maintenu cette température pendant 10 minutes. Enfin, on a titré au permanganate. Les résultats ont été les suivants :

a) 24,66, *b*) 24.65 cc. de solution de fer, ce qui correspond à *a*) 99,68, *b*) 99,63 % de persulfate de potasse pur dans l'échantillon primitif.

Comme on le voit d'après le premier essai, on obtient déjà de bons résultats en élevant la température du liquide, sans pour cela chasser l'air. Le même résultat ne serait obtenu à la température ordinaire qu'au bout d'un temps beaucoup plus long.

3. — Le même mélange a été dilué de 100 centimètres cubes d'eau et abandonné pendant une demi-heure sous l'acide carbonique à la température ordinaire. (L'air a produit exactement le même effet). Finalement la solution a été titrée au permanganate. Les résultats étaient les suivants :

a) 24,62, *b*) 24,60 cc. de solution de fer, ce qui correspond à *a*) 99,51, *b*) 99,68 % de persulfate de potasse dans l'échantillon analysé.

Par contre, en n'observant aucune précaution, et en opérant en présence d'un excès variable de solution ferreuse, nous avons obtenu les résultats suivants :

4. — 1 centimètre cube de solution de fer en excès et, *le plus rapidement possible*, titrage au permanganate. Résultat : 14.41 cc. de solution de fer, soit 58,25 % de persulfate.

5. — 4 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 18,96 cc. de solution de fer, soit 76,66 % de persulfate.

6. — 5 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 20,22 cc. de solution de fer, soit 81,74 % de persulfate.

7. — 10 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 22,32 cc, de solution de fer, soit 90,22 % de persulfate.

8. — 20 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 23,60 cc. de solution de fer, soit 95,39 % de persulfate.

9. — 100 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 24,64 cc. de solution de fer, soit 99,59 % de persulfate.

10. — 100 centimètres cubes de solution de fer en excès, puis titrage rapide. Résultat : 24,60 cc. de solution de fer, soit 99,44 % de persulfate.

En somme, la réaction est d'autant plus rapide que l'excès de sel de fer est plus grand, résultat

---

(1) Cette méthode de dosage ne permet de tirer aucune conclusion relativement au pouvoir oxydant de la substance. Si l'on mélange, par exemple, 174 grammes de sulfate de potasse et 96 grammes de sulfate d'ammoniaque, et si on soumet ce mélange à l'essai en question, on en déduira une teneur de 100 % en persulfate de potasse, alors que la teneur réelle est 0 %.

prévu d'après la loi d'action des masses. Il est probable également que le sel ferreux exerce une action catalytique. L'indication de Poleck n'est donc pas déraisonnable ; mais il est bien plus simple d'opérer le titrage à chaud et d'éviter un grand excès de sel de fer.

Nous avons d'ailleurs cherché si, au lieu d'opérer à chaud, on ne pouvait pas faire usage d'une substance catalytique ; mais, jusqu'ici, nous n'avons obtenu aucun résultat probant. Dans le cas actuel, il n'y a rien à espérer des sels métalliques, puisque la solution renferme déjà du fer et du manganèse en grande quantité. L'amiante platinée, telle qu'on l'emploie à la fabrication de l'anhydride sulfurique, ne nous a donné aucun résultat.

Modification de la méthode de Pierce pour le dosage de l'arsenic dans les minerais.

Par **M. J. F. Bennett.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 431).

Il existe plusieurs méthodes de dosage de l'arsenic dans les minerais ; mais la plupart sont défectueuses, et ne présentent pas le degré d'exactitude que l'on est en droit d'attendre, même d'une analyse industrielle.

La méthode de Pierce ([1]) — l'une des meilleures — avec ou sans la modification de Canby, est généralement employée dans les usines métallurgiques en raison de sa grande simplicité. Elle ne saurait être considérée, cependant, comme une méthode exacte, et elle ne fournit même des résultats approchés que si on l'applique avec de très grandes précautions.

Je vais décrire une modification de cette méthode, qui me paraît constituer un perfectionnement réel, et je donnerai quelques exemples destinés à mettre en évidence les avantages du nouveau procédé.

D'après Pierce, après avoir amené l'arsenic en solution sous forme d'arséniate alcalin, on chasse l'acide carbonique par ébullition avec un excès d'acide nitrique, puis on neutralise avec soin par l'ammoniaque en employant le papier de tournesol comme indicateur. D'après la modification de Canby, la neutralisation est effectuée au moyen d'une émulsion d'oxyde de zinc.

En ce qui concerne la première de ces méthodes, j'ai constaté, après un grand nombre d'expériences, qu'il était impossible d'obtenir des résultats concordants, surtout s'il s'agit de minerais riches en arsenic. Cette inexactitude des résultats est due à ce que l'arséniate d'argent est très soluble dans un léger excès d'acide ou d'alcali, et légèrement soluble dans une solution aqueuse de nitrate d'ammoniaque. De plus, dans les conditions où l'on opère, le précipité, même après agitation prolongée, passe invariablement à travers le filtre. Je crois qu'il est pratiquement impossible de réaliser une solution neutre au moyen des réactifs et de l'indicateur mentionnés ci-dessus. Le papier de tournesol, comme l'on sait, n'est pas un bon indicateur dans les conditions opératoires actuelles et, en fait, je l'ai trouvé absolument insuffisant pour obtenir la neutralisation exacte qui est ici indispensable.

A ce point de vue, la méthode de Canby est un peu meilleure. En effet, la neutralisation n'est que partielle ; l'acide devient trop dilué pour attaquer l'oxyde de zinc, mais il est encore assez concentré pour dissoudre l'arséniate.

La méthode que je propose pour obvier à tous ces inconvénients est basée sur les trois considérations suivantes :

(1) L'addition d'acétate de soude à un mélange d'acide arsénique et d'acide nitrique suffit à assurer la précipitation immédiate de l'arséniate d'argent lorsqu'on ajoute du nitrate ammoniaco-argentique ([2]). De plus, l'arséniate d'argent est plus soluble dans l'acide acétique que dans une solution de nitrate d'ammoniaque ([3]).

(2) Emploi de la phénolphtaléine, au lieu du tournesol, comme indicateur.

(3) Le précipité, obtenu dans les conditions ci-dessus, est granuleux, et se filtre aussi facilement que du chlorure d'argent.

D'après la considération (1), la précipitation peut être effectuée en solution nitrique ; mais, pour éliminer toute action dissolvante que pourrait avoir la présence de cet acide, la précipitation est effectuée en solution d'acétate de soude légèrement acidifiée par l'acide acétique. L'absence de sels ammoniacaux, etc., permet d'employer la phénolphtaléine comme indicateur ; on procède donc à la neutralisation beaucoup plus rapidement et exactement qu'avec le papier de tournesol, dont l'emploi est toujours lent et incertain. J'ai indiqué plus haut, d'après Graham, que l'arséniate d'argent est un peu plus soluble dans l'acide acétique que dans le nitrate d'ammoniaque. Or, comme on vient de le voir, je le précipite précisément en solution acétique. Mais je ferai remarquer que ma solution contient juste la quantité d'acide acétique nécessaire pour détruire la couleur de la phénolphtaléine (1 goutte ou 2 d'acide acétique dilué dans 100 centimètres cubes de solution). Or, dans ces conditions, j'ai remarqué que l'arséniate d'argent est absolument insoluble.

Voici, maintenant, la méthode générale dans tous ses détails :

Un demi-gramme de minerai finement pulvérisé est mélangé, dans un grand creuset de porcelaine, avec 6 à 7 fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse. Il est préférable de mélanger le minerai avec les deux tiers du fondant et d'employer le reste pour

---

(1) *Proceedings of the Colorado Scientific Society*, vol. I.

(2) Crookes. — *Select. m thods*, p. 420.

(3) Graham. — *Storer's Dictionary of Chemical Solubilities.*

recouvrir le mélange. On chauffe graduellement la masse jusqu'à fusion complète, on maintient la fusion pendant quelques minutes, puis on laisse refroidir. On reprend par l'eau bouillante et l'on filtre le résidu insoluble. L'arsenic se trouve dans le liquide filtré à l'état d'arséniate alcalin. On acidifie fortement le liquide par l'acide acétique, on recouvre le verre et l'on fait bouillir pendant quelques minutes pour chasser l'acide carbonique. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine alcoolique, puis une solution de soude caustique jusqu'à réaction alcaline, enfin, 1 ou 2 gouttes d'acide acétique qui suffiront à faire disparaître la coloration rouge, si l'on n'a pas employé un trop grand excès d'alcali. Le volume de la substance doit être alors d'environ 100 centimètres cubes. Tout en agitant, on verse alors un léger excès d'une solution neutre de nitrate d'argent et l'on abandonne au repos pendant quelques minutes à l'abri de la lumière. On verse le liquide clair sur un filtre et on lave deux ou trois fois le précipité à l'eau froide, par décantation. Finalement, on jette le précipité sur le filtre et on le lave à fond à l'eau froide. On place alors sous l'entonnoir le verre qui a servi à la précipitation, on remplit l'entonnoir d'eau et l'on ajoute 20 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. Lorsque le liquide s'est écoulé, on lave le filtre à fond, à trois ou quatre reprises, avec de l'eau froide, on complète le liquide filtré à 100 centimètres cubes, et l'on titre avec une solution de sulfocyanure, d'après la méthode de Volhard (1). On peut encore déterminer le poids d'argent en scorifiant le filtre et le précipité, et en coupellant. En présence de chlorures, c'est la première méthode qui est la plus recommandable.

Je vais donner quelques exemples analytiques qui permettront de juger la valeur de cette méthode.

Dans un premier essai, 250 milligrammes de trisulfure d'arsenic impur ont été fondus comme il a été indiqué plus haut; la solution a été complétée à 500 centimètres cubes. On a prélevé plusieurs portions de 50 centimètres cubes, correspondant chacune à 0,025 gr. de trisulfure d'arsenic impur, et chaque portion a été traitée d'une façon différente à partir du moment où le liquide filtré est fortement acidifié par l'acide acétique. Les essais ont été faits par scorification et coupellation.

TABLEAU I

Nº de l'analyse	Poids du bouton d'argent	Trisulfure d'arsenic correspondant	Nº de l'analyse	Poids du bouton d'argent	Trisulfure d'arsenic correspondant
1.	0,063915 gramme	0,02424 gramme	4.	0,063450 gramme	0,02409 gramme
2.	0,063240 »	0,02400 »	5.	0,065073 »	0,02470 »
3.	0,064720 »	0,02457 »	6.	0,063675 »	0,02407 »

On a fondu 0,5 gr. de trisulfure d'arsenic impur et l'on a complété la solution à 500 centimètres cubes. Différentes portions de 25 centimètres cubes, correspondant à 0,025 gr. de trisulfure d'arsenic, ont été traitées comme précédemment, avec cette différence que le précipité était dissous dans l'acide nitrique et que la solution ainsi obtenue était titrée au sulfocyanure de potassium (1 centimètre cube = 0,02875 gr. de trisulfure d'arsenic).

Les résultats ont été les suivants :

TABLEAU II

Nº de l'analyse	Sulfocyanure employé	Trisulfure d'arsenic correspondant	Nº de l'analyse	Sulfocyanure employé	Trisulfure d'arsenic correspondant
1.	8,6 cent. cubes	0,024725 gramme	4	8,6 cent cubes	0,024725 gramme
2.	8,6 » »	0,024725 »	5	8,6 » »	0,024725 »
3.	8,3 » »	0,023863 »	6.	8,7 » »	0,025013 »

On remarquera que le premier tableau contient des résultats uniformément trop faibles. Ceci provient de la perte d'argent à la scorification et à la coupellation. Pour corriger cette perte, quatre essais ont été faits, chacun sur 0,06312 gr. d'argent pur, correspondant à 0,024725 gr. de trisulfure d'arsenic (chiffre fourni par les essais 1, 2, 4 et 5 du tableau I). La perte moyenne a été trouvée égale à 0,001 gr. d'argent, et si l'on ajoute cette valeur aux résultats du tableau I, on retombe sensiblement sur les résultats du tableau II. En effet, voici les chiffres corrigés du tableau I :

TABLEAU III

Nº de l'analyse	Argent trouvé (tableau I)	Argent après correction	Trisulfure d'arsenic correspondant
1.	0,063915 gramme	0,064915 gramme	0,024648 gramme
2.	0,06324 »	0,06424 »	0,024392 »
3.	0,06472 »	0,06572 »	0,024954 »
4.	0,06345 »	0,06445 »	0,024472 »
5.	0,065075 »	0,066075 »	0,024472 »
6.	0,063675 »	0,064675 »	0,025089 »

(1) *Liebig's Annalen*, 190, 1.

La moyenne, en sulfure d'arsenic, est alors de 0,024670 gr.

Enfin, on a fondu 1 gramme de leucopyrite et l'on a complété la solution à 500 centimètres cubes. On a traité des portions de 50 centimètres cubes, comme précédemment, et l'on a titré au sulfocyanure de potassium (1 centimètre cube = 0,0017536 gr. d'arsenic). Voici les résultats.

TABLEAU IV

N° de l'analyse	Sulfocyanure employé	Arsenic correspondant	Arsenic dans l'échantillon
1.	7,0 centimètres cubes	0,012275 gramme	12,75 %
2.	7,0 »	0,012275 »	12,75 »
3.	7,0 »	0,012275 »	12,75 »
4.	7,0 »	0,012275 »	12,75 »

Comme on le voit, cette méthode ne présente pas plus de difficultés d'exécution que celle de Pierce, et elle fournit des résultats bien meilleurs.

Analyse de l'alcool amylique du commerce.

Par **MM. H. Droop Richmond** et **F. R. O'Shaughnessy**.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 28 février, 1899).

Le but principal de nos recherches sur l'alcool amylique du commerce a été d'établir un procédé d'analyse qui permette d'obtenir, avec certitude, un produit convenable pour l'essai du lait par la méthode Leffmann-Beam, et par sa modification principale, le procédé de Gerber. Nous avons été amenés à commencer ce travail après avoir trouvé que la dénomination de Gerber (alcool amylique *chimiquement pur*, de densité 0,815-0,818 à 15° et de point d'ébullition 126-130°) était peu précise et comprenait, en outre, des produits qui ne donnent pas de résultats satisfaisants. En se tenant rigoureusement à ces données, nous avons trouvé que le prix d'un tel alcool amylique est tout à fait de fantaisie.

Distinguons d'abord entre le produit brut, plus exactement appelé « flegme » et le produit qui a subi une certaine purification ou « alcool amylique purifié ». Nous nous occuperons exclusivement de ce dernier, quoique bien des échantillons, qui nous ont été fournis sous la dénomination d'alcool pur, eussent dû, plus exactement, être intitulés « flegmes ».

Nous employons une quantité considérable d'alcool amylique comme dissolvant, et nous nous sommes assurés que le produit qui convient pour les analyses de lait est aussi un dissolvant très satisfaisant, facilement et complètement volatil à la température du bain-marie. Les recherches de MM. Long et Linebarger (*Journ. Anal. Chem.*, 1890, 29) montrent que les substances composant généralement le « flegme » sont les alcools isoamylique, amylique actif, isobutylique, isopropylique et éthylique, ainsi que des traces d'alcools propylique normal et butylique normal. Les proportions relatives de ces différents corps sont grossièrement indiquées par l'ordre dans lequel il sont classés.

Le tableau suivant contient les températures d'ébullition et les densités de ces alcools.

TABLEAU I

Propriétés des alcools composant « le flegme »

Nom de l'alcool	Point d'ébullition (°C)	Densité
Ethylique	78,4	0,8062 à 0°
Propylique normal	97,4	0,8205 à 0°
Propylique iso	82,85	0,8048 à 0°
Butylique normal	116,9	0,8239 à 0°
Butylique iso.	106,7	0,8168 à 0°
Isoamylique	128,9-129,8	0,8104 à 30° Perkin
»	131,6	0,8248 à 0° Kopp
»	131	0,8116 à 25° Long et Linebarger
Amylique actif	128,7	0,8228 à 15°

Il résulte de ces chiffres que l'alcool amylique purifié semble composé principalement d'alcools amylique et amylique actif et qu'il contient une petite quantité d'alcool isobutylique et, peut-être, des traces d'alcool butylique normal. Nous avons trouvé dans quelques échantillons de faibles quantités d'une substance bouillant au-dessus de 131° et qui est peut-être de l'alcool amylique normal (P. E. 137°8) ou de l'alcool hexylique ; ce point n'a pas été étudié de plus près.

Nous avons employé les méthodes suivantes pour l'analyse de l'alcool amylique du commerce.

Densités déterminées à 15°, par la méthode habituelle du picnomètre, et rapportées à l'eau à la même température. Dans quelques cas, il y a avantage à déterminer la densité au moyen d'un aréomètre à une température différente de 15° et à effectuer les corrections de température. Nous avons fait quelques

déterminations de densité à différentes températures sur l'échantillon n° 11 (voir plus loin), afin de fixer les données de cette correction et de rechercher si la dilatation de l'alcool commercial est sensiblement différente de celle, déjà déterminée, de l'alcool pur.

Le dilatomètre dont nous nous sommes servi avait un réservoir de 27,5 cc. et chaque division de la tige contenait 0,01865 cc. ; le 1/10 de division pouvait être apprécié ; nous considérons nos mesures comme exactes à 0,0001 près.

TABLEAU II

Densité apparente dans le verre de l'alcool amylique du commerce

Température	Densité trouvée	Densité calculée	Température	Densité trouvée	Densité calculée
°C.			°C.		
7,2	0,8217	0,8217	18,8	0,8134	0,8135
7,7	0,8214	0,8213	22,2	0,8110	0,8109
11,2	0,8188	0,8188	23,7	0,8083	0,8083
15,2	0,8160	0,8160			

Les densités ont été calculées en admettant que la densité varie de + 0,000712 par degré au-dessous de 15°,5 et de — 0,000732 au-dessus de cette température.

La formule de dilatation calculée d'après nos résultats (en effectuant les corrections dues à la dilatation du verre) est :

$$V_t = 1 + 0{,}0008258t + 0{,}000002534t^2,$$

elle concorde suffisamment avec celle de Kopp, pour montrer que la dilatation des différents échantillons est presque la même et que l'on peut employer la même correction dans tous les cas.

On trouvera dans le tableau III les corrections calculées de 10° à 25°.

TABLEAU III

Correction de la densité de l'alcool amylique a 15°,5

Température	Correction	Température	Correction
°C.		°C.	
10	— 0,0040	18	+ 0,0018
11	— 0,0032	19	+ 0,0023
12	— 0,0025	20	+ 0,0033
13	— 0,0018	21	+ 0,0040
14	— 0,0011	22	+ 0,0047
15	— 0,0004	23	+ 0,0054
16	+ 0,0003	24	+ 0,0062
17	+ 0,0010	25	+ 0,0070

Point d'ébullition. — On plaçait 25 centimètres cubes de liquide dans un ballon de 100 centimètres cubes réuni à un réfrigérant, l'échelle du thermomètre plongeait dans la vapeur jusqu'à 40° ; les résultats n'ont pas été corrigés. On prenait comme température initiale la température à laquelle les premières gouttes tombaient dans le col du réfrigérant et les fractions étaient réunies entre les températures données ci-dessous. On continuait l'opération jusqu'à ce qu'une portion correspondant à la quantité de liquide restant adhérente aux parois du ballon eut distillé et l'on notait la température finale. Il restait finalement environ 1 centimètre cube de liquide dans le ballon.

Solubilité dans l'acide chlorhydrique. — On mélangeait 10 centimètres cubes d'alcool amylique avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité, 1,17) et l'on ajoutait de l'eau avec une pipette graduée jusqu'à production d'un trouble permanent. Ce point est assez net, mais varie légèrement avec la température.

Polarisation. — On étudiait, ordinairement, les échantillons dans un tube de 500 millimètres au polariscope de Laurent, en lumière jaune; on faisait deux lectures distantes de 180°. On s'est servi, quelquefois, de tubes de 400 et de 200 millimètres et tous les résultats ont été ramenés à une longueur de 200 millimètres.

Comparaison des résultats avec l'estimation de matière grasse. — L'échantillon n° 1 fut étalonné avec soin en déterminant la matière grasse dans douze sortes de lait, d'après le procédé de Gerber et comparant les résultats avec ceux obtenus par les méthodes gravimétriques de Storch et de Werner-Schmid. Les résultats donnèrent, en moyenne, un excès de 0,02 % de matière grasse. Ils concordaient complètement, les différences n'atteignant jamais 0,1 %. On compara les autres échantillons à celui-ci. On fit une épreuve à blanc pour chacun en se servant d'eau à la place de lait. L'échantillon n° 9 indiquait 0,2 % de graisse (?) dans l'eau, les autres pas trace.

On trouvera dans le tableau IV, les résultats de l'examen de quatorze échantillons.

TABLEAU IV

Essai de l'alcool amylique du commerce

Numéro de l'échantillon	Densité à 15°,5	Point d'ébullition initial	Volume des fractions distillées à partir de 25 centimètres cubes entre						Rotation dans un tube de 200 millimètres	°/₀ de graisse trouvé (moyenne)	Volume d'eau pour 10 centimètres cubes + 10 cm³HCl
			88°-92°	92°-102°	102°-112°	112°-127°,5	127°,5-130°,5	Au-dessus de 130°,5			
		°C.									cc.
1	0,8153	125	..	..	..	7,0	16,5	..	—2°,60	+0,02	1,5
		125	..	..	..	7,0	17,0	..			
2	0,8150	125	..	..	..	1 goutte	22,0	..	—1°,55	+0,01	0,85
3	0,8169	125	..	..	..	2,5	21,0	..	—2°,70	+0,07	0,80
4	0,8154	125	..	..	..	0,5	22,5	..	—2°,45	—0,02	0,75
5	0,8158	125	..	..	..	3,0	21,0	..	—2°,72	+0,01	1,1
6	0,8173	119	§. (2)	..	..	3,5	19,5	..	—1°.80	+0,04	non essayé
7	0,850	88	7,5 (1)	3,5	1,0	2,5	8,5	..	—1°,40	+0,05?	5,3
8	0,850	88	7,0 (1)	4,0	4,0	2,25	8.25	+	—1°,40	+0,15?	5,3
9	0,839	92	. .(2)	3,0	3,0	2,25	8,4	7,5	—1°,91	+0,30	0,8
10	0.8171	118	§. .	..	..	3,0	20,5	+	—1°,77	+0,09	non essayé
11	0,8158	124	..	..	..	0,5	22,0	..	—2°,60	0,00	1,1
12	0,8151	120	..	..	..	13,5	10,0	..	—2°,47	—0,02	1,8
13	0,8148	124,5	..	..	..	5,0	18,0	..	—2°,57	+0,02	1,25
14	0,8147	123,5	..	..	..	6,5	16,5	..	—2°,64	+0,02	1,2

Les deux fractions du n° 12 ont été essayées au point de vue de leur solubilité dans l'acide chlorhydrique : 10 centimètres cubes de chacune d'elles absorbaient 2,4 cc. et 1,2 cc. d'eau. Nous concluons de nos résultats qu'un alcool amylique convenable doit avoir une densité comprise entre 0,8145 et 0,816 à 15°,5 (eau à 15°,5 = 1), son point d'ébullition ne doit pas être supérieur à 130°,5 et à cette température il en doit distiller 23,5 cc. sur 25 centimètres cubes ; 10 centimètres cubes de l'alcool employé doivent se dissoudre complètement dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (D = 1,17), et ce mélange doit se troubler d'une façon permanente par addition de 1,5 cc. d'eau. Pour l'emploi du procédé Leffman-Beam, il est à désirer que l'addition d'acide chlorhydrique ne produise pas de coloration appréciable.

Nous avons remarqué que la séparation de matière grasse (procédé Gerber) était très lente avec les échantillons n°s 7 et 8, et moins lente avec les n°s 1 et 12. On a aussi examiné à ce point de vue les deux fractions du n° 12. Toutes deux donnèrent exactement les mêmes résultats que l'échantillon original pour la quantité de matière grasse, mais l'opération prenait moins de temps avec la fraction passant plus haut et beaucoup plus de temps avec celle passant plus bas qu'avec l'échantillon original.

Nous proposons donc la définition arbitraire suivante : A partir de 25 centimètres cubes d'alcool, il ne doit pas distiller plus de 5 centimètres cubes entre 124° et 127°,5 et il ne doit pas distiller une quantité appréciable au-dessous de 124°. Nous ne pensons pas qu'il faille faire entrer en considération le pouvoir rotatoire.

Mentionnons que l'échantillon n° 2 provenait du Dr Gerber et remplissait assez exactement les conditions que nous venons de fixer. Nous avons reçu, d'une même source, à différentes époques, les n°s 1, 3, 11, 13 et 14. Les n°s 4 à 9 nous furent fournis par la même maison, mais provenaient probablement de sources différentes. Le n° 10 provenait d'une autre fabrique, mais il était tellement identique avec le n° 6 par son aspect, sa couleur et son odeur, que nous pensons qu'ils provenaient tous deux du même fabricant.

Nous n'avons pas éprouvé de difficulté à obtenir un alcool amylique conforme à notre définition pour un prix raisonnable ; il se compose, probablement, presque uniquement d'alcools isoamylique et amylique actif avec un peu d'alcool isobutylique Nous en avons isolé environ 2 °/₀ bouillant au-dessous de 120°, dans notre échantillon n° 1, en le fractionnant avec soin. Nous avons fait quelques essais d'oxydation au bichromate de potasse, suivant la méthode de Hehner (*Analyst.*, 12, 25), pour la détermination de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, mais nous avons trouvé la quantité d'oxygène employée beaucoup plus considérable que celle correspondant à la formation d'acide valérique. Allen et Chattaway (*Analyst*, 16, 102) ont employé cette méthode ; ils ont trouvé la quantité d'oxygène employée 1,011 fois égale à la quantité théorique ; nous avons observé 1,5 fois cette quantité et ce fait est probablement dû à ce que les alcools composant l'alcool amylique sont iso, et, par oxydation, ne fournissent pas les acides correspondants, mais que leur molécule se scinde de façon à donner des acides moins riches en carbone.

Nous tenons, enfin, à faire remarquer que, d'après nos résultats, la méthode de Marquardt pour l'analyse du flegme est inapplicable.

---

(1) Les deux premières fractions troubles dans chaque cas. En mélangeant les deux fractions, il se sépare de l'eau (?). En refroidissant l'échantillon original, il se forme deux couches. L'alcool était partiellement soluble dans l'eau.

(2) Les trois premières fractions contenaient respectivement 1,0, 0,25 et 0,25 cc. d'eau (?), § contenait des traces d'eau (?).

Dosage du sulfure de carbone.

Par **M. le Dr A. Goldberg**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, page 75).

La méthode de dosage du sulfure de carbone que je vais décrire repose sur les considérations théoriques suivantes :

(1) $$CS^2 + 2AzH^3 = CS\left\langle\begin{matrix}SAzH^4\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

(2) $$CS\left\langle\begin{matrix}SAzH^4\\AzH^2\end{matrix}\right. = H^2S + CAzS.AzH^4$$

(3) $$CS\left\langle\begin{matrix}SAzH^4\\AzH^2\end{matrix}\right. + ZnO = ZnS + H^2O + CAzS.AzH^4.$$

(4) $$H^2S + ZnO = H^2O + ZnS.$$

Ces différentes réactions ont lieu, en partie successivement, en partie simultanément, mais, en fin de compte, la quantité de sulfure zincique formé est équivalente à la quantité de sulfure de carbone qui a pris part à la réaction, de sorte que le calcul peut facilement être fait suivant la relation simple $CS^2 = H^2S = Zn$.

Les réactifs nécessaires sont : une solution ammoniacale de zinc à titre connu et une solution de sulfure sodique titrée à l'aide de la première. On chauffe la substance traitée par l'ammoniaque alcoolique, au bain-marie, à une température de 60° environ, mais une température de 100° n'exerce pas une influence défavorable ; l'opération est exécutée dans un petit flacon permettant de travailler sous pression, et le bouchon sera solidement fixé. Dans ce flacon on verse, pour 1 gramme de sulfure de carbone employé, 5 à 6 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0{,}910$ et environ 25 centimètres cubes d'alcool absolu ; on ferme bien et on abandonne dans un endroit chaud. La réaction terminée — la liqueur doit être jaune — on verse le contenu du flacon dans un vase à précipiter, on dilue fortement, on ajoute un volume déterminé de solution ammoniacale de zinc, on chauffe à l'ébullition, tout en agitant sans cesse, et on détermine l'excès de zinc à l'aide de la solution titrée de sulfure sodique, en présence de nitroprussiate sodique, comme indicateur.

Lorsqu'on prélève, pour le dosage, plus de 0,2 gr. de sulfure de carbone, il est bon de faire un volume déterminé et d'opérer le titrage sur une partie aliquote de la liqueur.

Voici les résultats de quelques dosages faits, d'après le procédé décrit, sur des échantillons de sulfure de carbone tout à fait pur :

0,2178	gramme CS^2	consomment	0,1861	gramme	Zn =	0,2175	gramme	CS^2 =	91,86 %
0,4723	»	»	0,4041	»	» =	0,4725	»	» =	100,05 »
0,4502	»	»	0,2843	»	» =	0,4494	»	» =	99,82 »

Il a été dit plus haut que la solution présente, après chauffage, une teinte jaune ; à la température ordinaire, elle est, dès le début, d'un jaune-rouge. Diluée, au bout de quelques heures, avec beaucoup d'eau, elle donne également une solution parfaite ; mais elle absorbe une quantité de zinc un peu plus faible. C'est ainsi qu'une quantité connue de sulfure de carbone a donné les résultats suivants :

1. à chaud : *a*) 0,2190 gr. Zn ; *b*) 0,2175 gr. Zn ; *c*) 0,2181 gr. Zn ; *d*) 0,2175 gr. Zn ; *e*) 0,2181 gr. Zn
   Moyenne : 0,2180 gr. Zn = 0,2549 gr. CS^2 = 100,27 %.
2. à la température ordinaire : *a*) 0,2123 ; *b*) 0,2116 ; *c*) 0,2116 ; *d*) 0,2135 ; *e*) 0,2116 ; *f*) 0,117 gr. Zn
   Moyenne : 0,2122 = 97,6 de la quantité théorique.

Ce fait est probablement dû à la formation, à la température ordinaire, d'une certaine quantité de sulfocarbonate ammonique :

$$CS\left\langle\begin{matrix}SAzH^4\\AzH^2\end{matrix}\right. = H^2S + CAzS.AzH^4$$

$$CS^2 + H^2S + 2AzH^3 = CS\left\langle\begin{matrix}SAzH^4\\SAzH^4\end{matrix}\right. .$$

corps qui fournit, lors du titrage, du $ZnCS^3$ qui est à peu près transformé, à l'ébullition, en ZnS et CS^2. Il en résulte qu'avec cette réaction secondaire, ayant lieu à la température ordinaire, la relation n'est plus $Zn = H^2S = CS^2$, mais $Zn = 2H^2S = 2CS^2$.

La réaction ne diffère pas si, au lieu de prendre de l'ammoniaque alcoolique, on emploie de l'ammoniaque aqueuse ordinaire, mais elle nécessite, pour être complète, un temps plus long.

Par exemple : 5 centimètres cubes de sulfure de carbone ont été traités par 30 centimètres cubes d'ammoniaque aqueuse de densité 0,91 et chauffés, pendant quelques jours, jusqu'à disparition complète du sulfure de carbone.

La solution refroidie à la température ambiante a été portée à 250 centimètres cubes ; 10 centimètres cubes ont nécessité 0,2176 gr. Zn (au lieu de 0,2174), soit trouvé : 100,09 %.

Séparation des sulfures métalliques au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux.

Par **M. J. Bird Moyer.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 642).

Un grand nombre d'essais de séparation quantitative ont été faits, depuis quelques années, dans certains laboratoires, au moyen des acides haloïdes sous forme gazeuse. A quelques exceptions près, les expériences faites dans notre propre laboratoire et ailleurs nécessitaient l'emploi des oxydes métalliques ou des sels d'acides oxygénés. L'analogie du soufre et de l'oxygène dans leurs dérivés m'a fait penser que l'on pourrait arriver aux mêmes résultats en opérant sur les sulfures métalliques.

Smith et Keeley (¹) ont observé que le sulfure d'arsenic, le sulfure d'antimoine et le sulfure stannique sont complètement volatilisés dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et que le sulfure stanneux, sans être volatilisé, est transformé dans cette opération en chlorure stanneux. Ces auteurs ont essayé de séparer par cette méthode le sulfure stannique du sulfure stanneux ; mais leurs essais n'ont donné aucun résultat.

Smith et Field (²) ont séparé le sulfure d'arsenic du sulfure de vanadium quantitativement par ce procédé.

Les sulfures acides étant volatils dans le gaz chlorhydrique, il était naturel de supposer qu'ils pouvaient être séparés quantitativement des sulfures métalliques plus basiques. Je ne pensais pas, d'ailleurs, que ce mode opératoire pût être appliqué dans l'analyse courante ; néanmoins, j'ai cru que le sujet présentait assez d'intérêt pour être étudié d'un peu près. Dans ce but, les sulfures ont été précipités, lavés avec soin et séchés. Dans quelques cas, cependant, pour éviter l'oxydation qui accompagne presque toujours le séchage des sulfures humides, les échantillons ont été préparés en chauffant les oxydes dans un courant d'hydrogène sulfuré. Les sulfures secs ont été placés dans une nacelle de porcelaine, pesés et chauffés dans un tube à combustion traversé par un courant de gaz chlorhydrique.

Séparation du plomb et de l'arsenic. — Le sulfure de plomb sec, n'ayant montré aucun caractère de volatilité dans le gaz chlorhydrique, a été mélangé avec du sulfure d'arsenic sec et chauffé jusqu'à ce que tout l'arsenic ait été éliminé. En général, le sulfure de plomb était complètement transformé en chlorure et pesé à cet état. La masse était reprise par l'eau bouillante, la solution filtrée était évaporée avec de l'acide sulfurique, et le sulfate de plomb pesé.

Les résultats de trois expériences ont été les suivants :

Expériences	PbS employé	As^2S^3 employé	$PbCl^2$ obtenu	$PbCl^2$ calculé	$PbSO^4$ obtenu	$PbSO^4$ calculé
I.	0,1174	0,1045	0,1350	0,1366	—	—
II.	0,3230	0,1175	0,3763	0,3758	0,4105	0,4097
III.	0,1406	0,1100	0,1630	0,1636	0,1764	0,1783

Dans l'expérience I, le chlorure de plomb dissous dans l'eau bouillante a laissé un léger résidu de sulfure de plomb, mais pas trace de sulfure d'arsenic.

Séparation du plomb et de l'antimoine. — Les expériences faites sur les sulfures de plomb et d'antimoine n'ont pas donné de résultats satisfaisants, bien que le sulfure d'antimoine soit volatil dans un courant de gaz chlorhydrique. Dans ces essais, on a observé que le sulfure d'antimoine se volatilise rapidement au début, mais beaucoup plus lentement vers la fin, et que les dernières traces de ce corps sont extrêmement difficiles à éliminer. Il est donc presque impossible de noter le point précis où la séparation est complète.

Les résultats obtenus avec le sulfure d'antimoine préparé par voie sèche n'ont pas été meilleurs. Ces résultats sont les suivants :

Expériences	PbS employé	Sb^2S^3 employé	$PbCl^2$ obtenu	$PbCl^2$ calculé	$PbSO^4$ obtenu	$PbSO^4$ calculé
I	0,1837	0,2891	—	—	0,2296	0,2250
II	0,1294	0,1100	0,1513	0,1505	0,1648	0,1640

Séparation du plomb et du bismuth. — Le sulfure de bismuth, de même que l'oxyde, se volatilise lentement dans le gaz chlorhydrique. Le temps nécessaire dépend de la quantité de substance sur laquelle on opère. Dans la première expérience, le sulfure de bismuth s'est décomposé à froid et s'est volatilisé à basse température. Dans la seconde expérience, on a chauffé pendant 3 à 4 heures.

Expériences	PbS employé	Bi^2S^3 employé	$PbSO^4$ obtenu	$PbSO^4$ calculé
I.	0,1093	0,1121	0,1389	0,1386
II.	0,6741	0,2638	0,8525	0,8550

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, 1096. — (2) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, 1051.

La réaction terminée, le chlorure de plomb résiduel ne renfermait pas trace de bismuth.

Séparation du cadmium et de l'arsenic. — Les expériences avec le sulfure de cadmium montrent qu'il ne se volatilise qu'à haute température. Il est donc facile de séparer le sulfure d'arsenic d'avec le sulfure de cadmium.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Expériences	CdS employé	As^2S^5 employé	$CdCl^2$ obtenu	$CdCl^2$ calculé	CdO obtenu	CdO calculé
I	0,1188	0,1143	0,1507	0,1502	—	—
II	0,1098	0,1359	—	—	0,0976	0,0959

Dans l'expérience II, le sulfure de cadmium n'était aucunement transformé en chlorure. Le résidu a donc été malaxé avec de l'oxyde mercurique pur et de l'acide chlorhydrique, puis calciné et pesé.

On a fait un troisième essai en employant de l'arséniate de cadmium que l'on a chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, puis dans un courant d'acide chlorhydrique. Voici les résultats :

$Cd^3As^2O^5$ employé	0,2497 gr.
$CdCl^2$ obtenu	0,2096 »
$CdCl^2$ calculé	0,2109 »

La séparation était complète au bout de 2 heures de chauffage à 170°C.

Séparation de l'argent et de l'arsenic. — L'arséniate d'argent a été chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à coloration noire. Ce résultat n'a été obtenu qu'à 190°C. On a alors remplacé le courant d'hydrogène sulfuré par un courant d'acide chlorhydrique, et la température a été portée à 200-250°. La masse a fondu, et l'arsenic s'est volatilisé rapidement en laissant un résidu blanc de chlorure d'argent. Les résultats ont été les suivants :

Expériences	$Ag^3As^2O^5$ employé	AgCl obtenu	AgCl calculé
I	0,3292	0,3059	0,3060
II	0,5054	0,4684	0,4699

Le résultat de l'expérience I se rapproche très sensiblement de la théorie. Celui de l'expérience II est bon, mais indique une légère perte par sublimation. Dans cet essai, il a fallu élever davantage la température pour déterminer le départ de la réaction, et c'est ce chauffage un peu excessif qui a déterminé la sublimation d'une petite quantité de chlorure d'argent au-dessus de la nacelle. Quant à l'arsenic, il était complètement éliminé.

Les résultats qui précèdent montrent qu'il n'est pas impossible de séparer les sulfures, aussi bien que les oxydes, au moyen du gaz chlorhydrique. Les sulfures d'arsenic, d'antimoine et de bismuth peuvent être ainsi séparés du sulfure de plomb, et le sulfure d'arsenic peut être séparé des sulfures de cadmium et d'argent.

Un sulfure plus volatil encore, celui de bismuth, doit être classé avec les précédents. On pouvait s'y attendre, puisque l'oxyde lui-même est volatilisé dans l'acide chlorhydrique. Cette volatilité du bismuth fournit un moyen de purifier les composés de plomb qui contiennent ce métal.

Quant aux sulfures non volatils, ils sont transformés plus ou moins facilement en chlorures. Cette transformation dépend, dans certains cas, de leur mode de préparation. Un exemple intéressant est celui du sulfure d'antimoine. Une portion du sulfure précipité a été chauffée dans un courant d'hydrogène sulfuré pour rendre la substance homogène. Le sulfure a fondu, et, après refroidissement lent dans l'hydrogène sulfuré, il a cristallisé à l'état de stibine. Sous cette forme, il se volatilise très difficilement dans un courant de gaz chlorhydrique.

Sur l'analyse de la colophane.

Par M. le Dr **Karl Dietrich**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 1105).

Ayant eu l'occasion d'examiner un grand nombre d'échantillons de colophane, j'ai constaté l'existence de produits, parfaitement normaux du reste, laissant un fort résidu (jusqu'à 50 %) insoluble dans l'éther de pétrole. Cela est probablement dû à la présence d'autres acides résineux, de corps organiques, dans tous les cas, et point, comme je l'ai cru jusqu'ici, à la présence de matières minérales, intentionnellement additionnées. Il est possible que l'âge de la colophane, sa conservation, à l'état pulvérulent, à l'air et à la lumière, aient une certaine influence sur la quantité de résidu insoluble dans l'éther de pétrole, mais je me hâte d'ajouter que les variétés présentant 20 à 50 % de résidu sont rares.

En ce qui concerne la détermination de l'indice d'acide de la colophane, je préfère le titrage en retour, à l'aide d'une solution alcoolique de potasse, au titrage direct, avec une solution alcoolique également, une solution aqueuse donnant toujours des chiffres trop faibles.

Pour certains usages industriels, la colophane fortement colorée a le pas sur la colophane claire, employée en pharmacie : il ne faut pas négliger ce point, avant de se prononcer sur les qualités d'une colophane.

Dosage des acides sulfhydrique, sulfureux et hyposulfureux, par W. Feld (*Die Chemische Industrie*, 1898, XXI, p. 372-380).

Les méthodes décrites ci-dessous sont applicables aux sels alcalins ou alcalino-terreux des acides indiqués dans le titre, même lorsque ces substances se trouvent en très petite quantité.

(1) *Sulfures.* — Les sulfures alcalins ou alcalino-terreux dégagent la totalité de leur soufre à l'état d'hydrogène sulfuré lorsqu'on les fait bouillir avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'échantillon pulvérisé et humecté d'eau est placé dans une fiole conique de 300 centimètres cubes munie d'un bouchon de caoutchouc à deux trous. L'un des trous porte un tube à entonnoir qui descen-jusqu'au fond de la fiole ; le second porte un tube de dégagement qui conduit les gaz dans quatre laveurs à boules. Le quatrième laveur est relié à un flacon de 10 litres servant d'aspirateur. L'embouchure du tube à entonnoir porte un bouchon muni d'un tube relié à une source d'acide carbonique quelconque. Cet acide carbonique, toutefois, ne doit avoir aucune action sur une solution d'iode. Le premier laveur est vide ; le second et le troisième renferment une quantité de solution d'iode plus que suffisante pour absorber tout l'hydrogène sulfuré dégagé ; enfin, le quatrième contient une solution décinormale d'hyposulfite, destinée à absorber les traces d'iode qui pourraient être entraînées des laveurs précédents par le courant de gaz carbonique.

On commence par faire passer environ 1 litre d'acide carbonique, pour déplacer l'air de l'appareil. On ferme alors le robinet du tube à entonnoir, on enlève le bouchon de ce tube, on verse dans l'entonnoir 20 centimètres cubes de chlorure de magnésium à 25 %, on replace le bouchon, et, en ouvrant le robinet, on fait écouler le chlorure de magnésium dans la fiole qui contient déjà l'échantillon. On chauffe lentement jusqu'à l'ébullition, tout en faisant passer le courant d'acide carbonique à raison de 10 litres en trois quarts d'heure. L'opération est généralement terminée au cinquième litre. On détache les laveurs, on les vide, on les rince avec soin à l'eau distillée et l'on réunit tous les liquides en un seul, que l'on titre.

Les réactions sont les suivantes :

(1) $$BaS + MgCl^2 + CO^2 + H^2O = BaCl^2 + MgCO^3 + H^2S$$

(2) $$H^2S + 2\,I = 2\,HI + S.$$

(2) *Sulfites.* — On opère comme pour les sulfures, en remplaçant le chlorure de magnésium par l'acide chlorhydrique.

(3) *Hyposulfites.* — Les hyposulfites dégagent un peu d'hydrogène sulfuré lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, Voici, cependant, une méthode qui donne des résultats exacts :

L'hyposulfite est d'abord transformé en tétrathionate par titrage avec la solution d'iode. La solution de tétrathionate, diluée de 50 centimètres cubes d'eau, est placée dans la fiole avec un excès d'aluminium en feuilles, et traitée, dans une atmosphère d'acide carbonique, par l'acide chlorhydrique *dilué*, à froid. La réduction en hydrogène sulfuré s'effectue quantitativement d'après l'équation :

$$Na^2S^4O^6 + 20\,HCl + 6\,Al = 2\,NaCl + 3\,Al^2Cl^6 + 6\,H^2O + 4\,H^2S.$$

(4) *Hyposulfite en présence de sulfite.* — Cette détermination est faite par la méthode (3). Le titrage à l'iode oxyde le sulfite en sulfate, lequel n'est pas modifié par l'hydrogène naissant.

(5) *Sulfite en présence d'hyposulfite.* — On ajoute à la substance un excès de bichlorure de mercure ; l'hyposulfite est ainsi transformé en sulfure mercurique, d'après l'équation :

$$Na^2S^2O^3 + HgCl^2 + H^2O = Na^2SO^4 + HgS + 2\,HCl.$$

Le sulfite n'est pas modifié par cette réaction, et peut être déterminé par la méthode (2).

(6) *Sulfure, sulfite et hyposulfite.* — L'échantillon est d'abord traité par le chlorure de magnésium, comme il est indiqué en (1). On peut ainsi doser le sulfure. On recharge les laveurs, on ajoute au contenu de la fiole un excès de bichlorure de mercure (à froid), et l'on distille avec de l'acide chlorhydrique, comme il est indiqué en (2). On obtient ainsi le sulfite. Enfin, l'hyposulfite est déterminé sur une nouvelle prise d'échantillon, par titrage à l'iode ; le sulfure est ainsi transformé en soufre et le sulfite en sulfate. Il reste à réduire par l'hydrogène naissant, comme il est indiqué en (3).

Si, en outre des sels alcalins ou alcalino-terreux énumérés ci-dessus, la substance contient des polysulfures, du soufre libre ou des sulfures de métaux lourds, les difficultés du titrage sont beaucoup plus grandes, et l'auteur ne les a pas encore toutes résolues. En attendant, il a obtenu des résultats assez satisfaisants avec le procédé que voici :

Le soufre libre est extrait au sulfure de carbone et pesé après évaporation du solvant. Le soufre, présent à l'état de sulfure, est alors déterminé par la méthode (1). Dans cette opération, le soufre des polysulfures est dégagé en partie à l'état d'hydrogène sulfuré, le reste se séparant à l'état libre. Cette dernière portion est extraite au sulfure de carbone. Toutefois, si l'échantillon renferme un sulfite, il se forme un peu d'hyposulfite. La solution est alors titrée à l'iode. Pendant cette opération, le soufre présent à l'état de sulfure ferreux se sépare à l'état libre et peut être extrait au sulfure de carbone. La solution est ensuite traitée d'après la méthode (3) pour déterminer l'hyposulfite. Ici, la présence d'autres acides polythioniques peut introduire une erreur.

Dans les substances solides, les sulfites peuvent se trouver en présence de polysulfures ; dans ce cas, on les détermine par traitement au bichlorure de mercure et distillation avec l'acide chlorhydrique, d'après la méthode (2).

Sur le dosage de l'acide sulfurique en présence du fer, par F. W. Küster et A. Thiel (*Zeitschr. anorg. Chem.*, XIX, 1899, p. 97.)

Les auteurs confirment que le dosage d'acide sulfurique en présence de fer est entaché d'erreurs ; les résultats sont beaucoup trop faibles. Il est certain que le fer est partiellement entraîné, à l'état de

sulfate ferrique, par le sulfate barytique. Or, le sulfate ferrique ne peut provenir que d'une solution renfermant des ions ferricum et des ions acide sulfurique. Les ions ferricum peuvent être rendus inactifs de deux manières. On précipite le fer par l'ammoniaque; puis, sans s'occuper du précipité qui prend naissance, on ajoute la quantité nécessaire de chlorure barytique, et on dissout ensuite l'hydrate ferrique dans l'acide chlorhydrique, avant de recueillir le précipité de sulfate barytique. En deuxième lieu, on ajoute à la solution un oxalate ou un tartrate qui a pour effet de transformer le fer en ions complexes, ceux-ci n'étant pas entraînés par le sulfate barytique.

Dosage de l'acide sulfurique en présence de fer, par G. Lunge (*Zeitschr. anorg. Chem.*, XIX, 1899, p. 454.)

L'auteur défend le procédé de dosage qu'il a imaginé et prétend que les critiques de Küster et Thiel ne sont pas fondées. En travaillant exactement comme il l'a recommandé, on obtient des résultats tout à fait satisfaisants; de plus, le procédé en question n'est pas aussi long et fastidieux que le disent ces auteurs. Il est douteux que leur méthode soit plus avantageuse.

Sur le dosage du soufre en présence de fer (pyrites), par O. N. Heidenreich (*Zeitschr. anorg. Chem.*, XX, 1899, p. 233.)

Pour empêcher l'entraînement de sulfate ferrique par le sulfate barytique, précipité au sein d'une liqueur riche en fer, l'auteur propose de réduire le fer par le zinc métallique, avant de procéder à la précipitation de l'acide sulfurique. Le sulfate ferreux ainsi obtenu n'est pas entraîné. L'échantillon de pyrite à examiner est désagrégé de la manière ordinaire (eau régale), la solution obtenue est diluée à environ 250 centimètres cubes et additionnée d'une certaine quantité de zinc. Après complète décoloration, la solution est rapidement filtrée et portée à 600 centimètres cubes. On porte à l'ébullition et on précipite par une solution bouillante de chlorure barytique.

Dosage de l'acide sulfurique en présence de fer, par Otto Herting (*Zeitschr. angew. Chem.*, 1899, p. 274.)

Les résultats obenus par la méthode de Küster-Thiel ne diffèrent pas sensiblement de ceux que fournit la méthode de Lunge, mais cette dernière est beaucoup plus rapide, pour peu que l'on observe toutes les précautions voulues.

Sur le dosage de l'acide sulfurique, spécialement au point de vue du dosage du soufre dans les minerais de fer et les produits sidérurgiques, par O. Meineke (*Zeitschr. analyt. Chem.*, XXXVIII, 1899, p. 209.)

L'auteur recommande de réduire la combinaison ferrique à l'état de combinaison ferreuse, avant de précipiter l'acide sulfurique. L'hypophosphite sodique, l'acide sulfhydrique, l'iodure potassique et le chlorure stanneux donnent, à ce point de vue, des résultats peu satisfaisants. Le zinc métallique, au contraire, en grenailles ou en copeaux, permet d'obtenir des résultats aussi exacts que ceux que fournit la méthode par voie sèche (fusion avec $Na^2CO^3 + KClO^3$). Le procédé de Küster-Thiel donne également de bons résultats, mais avec le procédé de Lunge on obtient des chiffres un peu trop faibles.

Emploi des solutions alcalines de formaldéhyde dans l'analyse quantitative, par L. Vanino, (*Berichte*, XXXI [II], 1763.

L'or peut être déterminé quantitativement en ajoutant à la solution de chlorure de la formaline commerciale ordinaire; on ajoute ensuite quelques gouttes de soude caustique et l'on chauffe pendant un moment au bain-marie. L'or métallique est séparé par filtration, et le liquide filtré est de nouveau essayé à la formaline pour s'assurer que la précipitation est complète. Le précipité d'or est lavé à fond à l'eau, puis à l'alcool, et séché à 180°C, ou bien chauffé au rouge dans un creuset.

L'argent peut-être également précipité de sa solution de nitrate par la formaldéhyde, soit à froid, soit au bain-marie. Il est essentiel, dans ce cas, de laver le précipité d'argent à l'alcool absolu, pour éliminer l'eau adhérente.

Le chlorure d'argent est réduit par la formaldéhyde. Cette réaction peut être appliquée non seulement à l'analyse quantitative, mais encore à la préparation de l'argent pur au moyen de résidus d'argent.

Analyse des ferro-tungstènes, par A. G. Mc Kenna (*Eng. and Min. Journ.*, LXVI, 607).

On mélange intimement 0,5 gr. de l'échantillon finement broyé avec 3 grammes de peroxyde de sodium dans un creuset de cuivre. Il est indispensable d'employer un poids connu de peroxyde et de faire ensuite la correction relative à la silice et au fer que ce produit renferme toujours en petites quantités. Le mélange est fondu pendant une minute au rouge sombre. On laisse refroidir et on reprend par l'eau bouillante. On ajoute quelques centimètres cubes d'alcool et l'on chauffe le mélange pour précipiter le manganèse. Si la décomposition a été complète, le précipité que l'on filtre à la trompe contient le fer et le manganèse (ainsi qu'un peu de cuivre provenant du creuset) ; le liquide filtré contient la totalité du tungstène. Quant au silicium il se trouve en partie dans le précipité et en partie dans la solution.

Le liquide filtré est acidifié par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec ; le résidu est repris par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et la solution est de nouveau évaporée à sec. Enfin, le nouveau résidu est repris par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre à la trompe et on lave le précipité à l'acide nitrique dilué au dixième. Dans le liquide filtré on doit rechercher le tungstène par évaporation à sec.

Le premier précipité contenant le fer et le manganèse est redissous dans l'acide nitrique dilué et bouillant, la solution est évaporée à sec, le résidu est repris par l'eau et l'acide chlorhydrique et la silice insoluble est filtrée sur le filtre qui en contient déjà une partie mélangée à l'acide tungstique. Le précipité est lavé sur le filtre avec de l'acide nitrique dilué, puis séché, calciné et pesé à l'état de $WO^3 + SiO^2$. On le traite alors par 0,5 cc. d'acide sulfurique et environ 5 centimètres cubes d'acide

fluorhydrique, on évapore lentement à sec, on calcine fortement et on pèse de nouveau. Le résidu est formé d'acide tungstique ; la perte de poids donne la silice.

La solution contenant le fer et le manganèse est traitée par l'ammoniaque à l'ébullition et filtrée à la trompe. Le précipité est redissous dans l'acide nitrique, et la solution est précipitée comme précédemment par l'ammoniaque. L'oxyde de fer est filtré, lavé, calciné et pesé. Quant au manganèse, on le précipite dans la solution claire par le brome ; le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution chlorhydrique est traitée par l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque. On fait bouillir, on filtre, lave, sèche, calcine et pèse le pyrophosphate de manganèse.

Les ferro-tungstènes renferment parfois du chrome et de l'aluminium. Dans ce cas, après que le tungstène a été séparé par évaporation à sec, on précipite le chrome et la majeure partie de l'aluminium par l'ammoniaque. On filtre le précipité, on le calcine et on le pèse. On le traite alors par l'acide nitrique concentré, additionné de 4 à 5 grammes de chlorate de potasse. Le chrome passe à l'état de chromate ; quant à l'aluminium resté en solution, on le reprécipite par l'ammoniaque, et on le pèse. Le chrome peut être déterminé dans le liquide filtré, soit en ajoutant de l'acide nitrique et titrant au sulfate ferreux et au permanganate, soit en réduisant par le peroxyde de sodium la solution acidifiée, et précipitant le chrome à l'état d'oxyde.

Si l'échantillon contient de l'aluminium, une partie de ce métal passe avec le précipité ferrique et doit y être recherché.

Le carbone est déterminé en fondant l'échantillon avec du peroxyde de sodium dans un creuset assez haut et de faible diamètre. Il suffit alors de déterminer l'acide carbonique formé, en tenant compte de celui qui était déjà dans le réactif employé.

Cette méthode de dosage de carbone mériterait quelques développements. L'auteur se borne à dire qu'on détermine l'acide carbonique en traitant le produit de la fusion par l'acide chlorhydrique et faisant dégager le gaz dans de l'hydrate de baryte. Or, le peroxyde de sodium, qui se trouve forcément en excès dans le produit de la fusion, dégagera du chlore dans le traitement par l'acide chlorhydrique. Comment l'auteur absorbe-il ce chlore ?

Le peroxyde de sodium du commerce renferme en moyenne 1 $^0/_0$ d'acide carbonique. Mais, en admettant qu'on puisse le doser convenablement par la méthode indiquée plus haut, peut-on admettre que le peroxyde de sodium maintenu en fusion, même dans un creuset bien fermé, contiendra la même proportion d'acide carbonique avant et après l'opération ? C'est peu probable, et cette méthode de dosage du carbone dans les produits sidérurgiques nous paraît quelque peu hasardée. Le peroxyde de sodium est à la mode ; il ne faudrait pas en user à tout propos.

Dosage du zinc et du manganèse à l'état de sulfures, par E. Murmann (*Monatsh. fur. Chem.*, XIX, [7 et 8], 404.)

Les dosages de zinc et de manganèse par précipitation à l'état de sulfures et calcination des précipités dans un courant d'hydrogène donnent de bons résultats, mais sont d'une exécution fastidieuse en raison de la difficulté que l'on éprouve à obtenir un liquide filtré qui soit clair, et en raison également de la longueur du lavage. Si la précipitation est faite en présence de bichlorure de mercure, le sulfure de zinc ou de manganèse finement divisé est entraîné avec le sulfure de mercure et se dépose rapidement. La filtration et le lavage sont également très rapides. Si le précipité est peu abondant, on bouchera au préalable les pores du filtre au moyen d'un peu de sulfure de mercure qu'on lavera par décantation.

A la calcination, le sulfure de mercure est complètement volatilisé et le résidu que l'on pèse est constitué par du sulfure de zinc ou de mercure absolument pur.

Dosage électrolytique du zinc, par H. Paweck (*Zeit. f. Elektrochemie*, V [18], 221).

Pour le dosage électrolytique du zinc, l'auteur a adopté la méthode suivante :

La cathode est formée de un ou deux disques en toile de cuivre de 6 centimètres de diamètre, suspendus par un fil de cuivre de 10 centimètres de long et 1 millimètre de diamètre qui est fixé dans la maille centrale. Lorsqu'on emploie deux disques, leur distance doit être de 12 millimètres. Les fils qui composent les disques ont 0,5 mm. d'épaisseur, et chaque maille du disque mesure 1 millimètre carré environ. Avant de fixer le disque ou les disques au fil qui sert de support, on les nettoie à fond en les frottant avec de la craie humide, on les lave à l'eau et on les plonge un instant dans de l'acide sulfurique dilué. Leur couleur est alors jaune pur.

La cathode ainsi nettoyée est amalgamée électrolytiquement, une fois pour toutes, en la suspendant dans un bain contenant, pour 200 centimètres cubes, environ 0,6 gr. de bichlorure de mercure et 3-5 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. En une heure, et avec un courant de 0,1-0,2 ampère, on obtient un dépôt suffisant de mercure sur la cathode. L'électrode ainsi amalgamée est alors lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, à l'alcool, à l'éther, et finalement séchée et placée dans un exsiccateur.

Quant à l'anode, elle est formée d'une lame de platine perforée.

Le dosage électrolytique peut être fait en solution alcaline ou acide. L'auteur donne les résultats d'un grand nombre d'analyses ponr montrer la valeur de la méthode en question. Dans ces analyses, l'électrolyte occupait, en général, un volume de 200 centimètres cubes et contenait :

Electrolyte alcalin	Electrolyte acide
0,16-0,51 gramme de Zn à l'état de $ZnSO^4$	0,23-0,31 gramme de Zn à l'état de $ZnSO^4$
7-12 grammes de sel de Seignette	14 grammes K^2SO^4 ou Na^2SO^4
5-8 grammes KOH ou NaOH	3-4 gouttes H^2SO^4 concentré

La force électromotrice est de 3,6 volts. Lorsque l'électrolyse est achevée, la cathode est lavée à l'eau distillée, à l'alcool, à l'éther, séchée à basse température et pesée. Le dépôt de zinc peut être aisément redissous dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré.

Méthode Patera pour le dosage de l'uranium, par H. Bornträger (*Zeit. anal. Chem.*, XXXVII, p. 436).

La méthode de Patera pour le dosage de l'uranium dans ses minerais est la suivante :

Le minerai est dissous dans l'acide nitrique, la solution est diluée, saturée de carbonate de soude, portée à l'ébullition et filtrée. Dans le liquide clair on précipite l'uranium par la soude caustique. Le précipité d'uranate de soude est recueilli et pesé à cet état.

D'après l'auteur de la présente note, cette méthode, bien que suffisamment exacte dans le cas de minerais purs, donne des résultats trop élevés dans le cas d'échantillons riches en silice, car alors le précipité renferme une proportion notable d'acide silicique. Il faut alors traiter le précipité par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec, reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, filtrer, et reprécipiter l'uranium dans la liqueur claire au moyen de soude caustique ou d'ammoniaque.

Dosage du molybdène utilisable dans la molybdénite, par H. Bornträger (*Zeit. f. anal. Chem.*, XXXVII, 438).

On fait digérer 1 gramme de minerai pendant deux heures avec 25 centimètres cubes d'acide nitrique concentré dans une fiole d'Erlenmeyer. L'acide molybdique formé est redissous dans l'ammoniaque, la solution est filtrée, et le résidu est traité à nouveau par l'acide nitrique et l'ammoniaque. Les liquides filtrés réunis sont acidifiés par l'acide nitrique et évaporés à sec. On fait digérer le résidu sec avec de l'alcool à 50 $^0/_0$ qui dissout le nitrate d'ammoniaque et laisse intact l'acide molybdique. Celui-ci est recueilli sur filtre taré, et pesé. On peut encore le dissoudre dans l'ammoniaque normale et le déterminer par titrage.

Dosage volumétrique de l'or et du platine, par Heinrich Petersen (*Zeitschr. anorg. Chem.*, XIX, 1899, p. 59.)

La méthode imaginée par l'auteur repose sur les faits suivants : lorsqu'on verse une solution de chlorure platinique dans une solution assez concentrée et froide d'iodure potassique, il y a mise en liberté d'iode, dont on peut évaluer la quantité à l'aide d'hyposulfite sodique. La réaction a lieu d'après les équations suivantes :

(1) $$PtCl^4 + 4KI = PtI^2 + I^2 + KCl$$

(2) $$I^2 + 2Na^2S^2O^3 = 2NaI + Na^2S^4O^6.$$

Il en résulte que 1 atome de platine (194) est indiqué par 2 molécules d'hyposulfite sodique (316).

Avec l'or, la chose se passe d'une manière analogue :

(1) $$AuCl^3 + 3KI = AuI + 2I + 3KCl$$

(2) $$AuI + Na^2S^2O^3 = NaI + NaAuS^2O^3$$

(3) $$I^2 + 2Na^2S^2O^3 = NaI + 2Na^2S^4O^3.$$

3 molécules de $Na^2S^2O^3$ prennent part à la réaction, et ce n'est qu'après formation du sel double $NaAuS^2O^3$ que l'hyposulfite agit sur l'iode libre.

Recherches sur l'or. Son dosage et sa séparation du platine et de l'iridium, par L. Vanino et L. Leemann (*Ber.*, 1899, XXXII [11], 1968).

On a beaucoup recommandé, depuis quelque temps, le dosage de l'or au moyen d'une solution alcaline de formaldéhyde. Cette méthode est très simple et n'exige aucune précaution spéciale.

Les auteurs ont étudié une autre méthode, aussi simple et aussi exacte, basée sur le fait que le chlorure d'or est réduit à l'état d'or métallique par le peroxyde d'hydrogène et la potasse caustique ou la soude caustique.

On sait déjà qu'en solution neutre, la réaction s'accomplit d'après l'équation :

$$2AuCl^3 + 3H^2O^2 = 2Au + 6O + 6HCl$$

Mais, en solution alcaline, cette réaction est instantanée. Le métal se dépose à l'état de précipité noir, qui s'agglomère par chauffage, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène en quantité abondante. Il est bon de chauffer la solution après la précipitation, et non pas avant, car il pourrait se former du chlore qui dissoudrait l'or métallique. Il faut ensuite ajouter de l'acide chlorhydrique. Le précipité que l'on obtient alors dans ces conditions se filtre et se lave sans difficulté.

Le tableau ci-après montre l'exactitude de cette méthode. Dans chaque cas, on a employé 10 centimètres cubes de la solution, et l'observation a été faite au bout de 10 minutes. Tous les essais étaient faits à froid.

Nous devons mentionner que le nitrite de soude donne avec 0,003 gramme d'or une coloration qui brunit graduellement. Avec le carbonate de soude, et en chauffant, on obtient une coloration vert bleuâtre. L'acide oxalique et l'acide sulfureux ne semblent produire aucune action.

Les auteurs ont ensuite essayé une réaction récemment proposée (*Pharm. Centr.*, XXVII, 321). Le mode opératoire est le suivant : A quelques gouttes d'une solution diluée d'or, on ajoute quelques gouttes d'acide arsénique, deux à trois gouttes de perchlorure de fer et deux à trois gouttes d'acide chlorhydrique. On dilue à 100 centimètres cubes, et l'on introduit dans le liquide un fragment de zinc. On voit alors apparaître à la surface du métal une coloration pourpre, qui s'étend à tout le liquide si l'on vient à agiter. Cette coloration persiste pendant 1 heure environ. La réaction est perceptible avec 0,00003 gr. d'or dans 10 centimètres cubes de liquide, mais ne se produit plus lorsque la dilution atteint 0,000015 gr. d'or dans le même volume.

L'argent peut être également déterminé au moyen du peroxyde d'hydrogène et de la potasse caustique.

Le platine, par contre, n'est pas précipité à froid, ce qui permet de le séparer d'avec l'or. On précipite donc l'or à froid, et, dans le liquide filtré, on précipite le platine par l'hydrogène sulfuré.

L'or et l'iridium peuvent être séparés de la même manière.

Le ruthénium, par contre, se comporte exactement comme l'or vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.

Quantité d'or	0,003^{gr}	0,0015^{gr}	0,0012^{gr}	0,0009^{gr}	0,0006^{gr}	0,0003^{gr}	0,00015^{gr}	0,00012^{gr}	0,00009^{gr}	0,00006^{gr}	0,00003^{gr}
Sulfate ferreux	Précipité brun	Précipité brun	Précipité brun	Précipité brun	Coloration bleue	Coloration bleu-acier	Coloration bleuâtre	Coloration bleuâtre	Coloration bleuâtre	Coloration très faible	»
Formaldéhyde + KOH	Précipité noir	Précipité noir	Précipité noir	Précipité noir	Précipité noir	Coloration violet foncé	Coloration violet foncé	Légèrement violet à la lumière transmise ; plus foncé à la lumière réfléchie	Légèrement violet à la lumière transmise	Précipité noirâtre à peine perceptible	»
Nitrate mercureux	»	»	»	»	»	Coloration grise due à du mercure finement divisé	Coloration grise	Coloration grise	Coloration grise	Coloration grise	»
Sulfure d'ammonium	Coloration jaune brun	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Hydrogène sulfuré	Précipité noir brun	Coloration brun foncé	Coloration brun foncé	Coloration brun foncé	Coloration brun clair	Coloration brun très clair	Coloration jaune	Coloration jaune	Jaunâtre à la lumière réfléchie incolore à la lumière transmise	»	»
Acide hypophosphoreux	Précipité rouge brun	Coloration bleuâtre	Coloration à peine bleuâtre	»	»	»	»	»	»	»	»
Peroxyde d'hydrogène + KOH	Précipité noir	Précipité noir	Précipité noir	Précipité noir	Coloration bleu foncé	Coloration bleue	Coloration bleue	Coloration bleue	Coloration bleue	Coloration bleuâtre	Coloration rougeâtre avec reflet bleu
Chlorure stanneux	Précipité brun	Précipité brun	Précipité brun	Précipité brun	Coloration brune	Coloration brune	Coloration jaune	Coloration jaune	Coloration jaune	Coloration jaunâtre	

Séparation du cuivre et du cadmium, par G. Bornemann (*Chem. Zeit.*, 1899, XXIII [53], 565).

Le cuivre est précipité quantitativement de ses solutions neutres et bouillantes par l'acide oxalique, même si l'on ajoute quatre fois la quantité théoriquement nécessaire de ce réactif ; mais le précipité se dépose mal et se lave difficilement, car il traverse les pores du papier à filtre. On arrive à un dépôt plus rapide et à une filtration plus aisée, si la précipitation de l'oxalate de cuivre est faite en liqueur très légèrement nitrique ; mais, dans ce cas, il faut éviter l'emploi d'un grand excès d'acide oxalique,

et il faut faire usage d'un papier spécial pour la filtration. Le précipité est lavé avec de l'eau contenant un peu d'acide oxalique.

L'analyse de l'oxalate de cuivre, séché à 110°C. jusqu'à poids constant, a conduit à la formule :

$$6CuC^2O^4 + H^2O.$$

En ce qui concerne la séparation du cuivre et du cadmium au moyen de l'acide oxalique, on a trouvé que cette séparation n'est possible qu'en solution nitrique bouillante, sinon une partie du cadmium précipite à l'état d'oxalate. D'ailleurs, il se sépare une petite quantité de ce sel si l'on vient à refroidir la solution nitrique. La quantité d'acide oxalique employée ne doit pas excéder la quantité théoriquement équivalente à la somme du cuivre et du cadmium présents dans la liqueur. Au contraire, on peut ajouter une quantité d'acide nitrique équivalente à la quantité d'acide oxalique. La présence de composés ammoniacaux ne gêne pas la précipitation.

Voici le mode opératoire :

La solution moyennement concentrée est rendue légèrement acide au moyen d'acide nitrique, puis portée à l'ébullition, et l'on ajoute une solution bouillante d'acide oxalique (saturée à froid), en quantité un peu supérieure au poids équivalent de cuivre présent. Le mélange est placé sur un bain-marie bouillant, et abandonné au repos jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit parfaitement claire. On décante avec précaution la liqueur sur un filtre, après l'avoir additionnée d'un peu d'acide nitrique et d'acide oxalique. On lave le précipité à l'eau acide, et l'on termine avec de l'eau distillée bouillante.

Le précipité d'oxalate de cuivre est séché, détaché autant que possible du filtre et placé dans un creuset de Rose. On brûle le filtre, on ajoute les cendres à la portion principale du précipité, on ajoute du soufre et l'on calcine dans un courant d'hydrogène. Finalement, on pèse le sulfure cuivreux.

Si l'oxalate précipité contient du cadmium, on observera sur le creuset et à la surface du sulfure cuivreux une tache jaune de sulfure de cadmium.

Dans le liquide filtré on détermine le cadmium à la manière ordinaire.

L'auteur a préparé une solution contenant 6,200 gr. de CuO et 9,885 gr. de CdO pour 100 centimètres cubes. En opérant, comme il a été indiqué plus haut, il a trouvé en moyenne 6,210 gr. de CuO et 9,872 gr. de CdO.

Dosage titrimétrique du bismuth par l'acide arsénieux en solution alcaline, par C. Reichard (*Zeitschr. analyt. Chem.*, XXXVIII, 1899, p. 100.)

Le procédé imaginé par l'auteur repose sur la réduction de l'acide bismuthique par l'acide arsénieux, en solution alcaline, et évaluation de l'acide arsénieux non consommé. Le composé bismuthique est dissous dans un acide et la solution ainsi obtenue est additionnée d'un excès d'alcali. On chauffe et on fait passer un courant de chlore. On fait bouillir le précipité formé jusqu'à ce que, de rouge orangé, il devienne rouge foncé intense. L'acide bismuthique est complètement lavé à l'eau. On ajoute alors une solution d'acide arsénieux dans la soude caustique, solution dont chaque centimètre cube = 0,01 gr. As^2O^3. On porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'acide bismuthique rouge soit transformé en hydroxyde blanc. On acidifie fortement par l'acide sulfurique et on filtre à chaud. Dans la liqueur filtrée, claire, on dose l'acide arsénieux qui n'a pas pris part à la réaction, à l'aide de permanganate. Il est bon de prélever de petites quantités de bismuth seulement.

Analyse du sulfure d'antimoine, par Kitzing (*Zeits. für öffentl. Chem.*, IV, p. 830.)

Dans le cas des sulfures « dorés », l'auteur recommande la méthode d'analyse suivante :

(1) *Soufre total.* — On mélange 0,9 gr. d'échantillon, préalablement séché à 105-110°C., avec 5 grammes d'acide tartrique, et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique, d'abord dilué, puis concentré, jusqu'à ce que toute action ait cessé. Après un repos de 24 heures, on ajoute quelques centimètres cubes de brome, on abandonne au repos pendant une nuit, puis on ajoute quelques cristaux d'iode pour faciliter la dissolution des dernières traces de soufre. On chasse l'excès de brome en chauffant au bain-marie et en ajoutant fréquemment de l'eau, puis on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique. On reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique étendu d'eau bouillante, on filtre et l'on précipite par le chlorure de baryum.

(2) *Soufre libre.* — La stibine naturelle renferme parfois jusqu'à 20 $^0/_0$ de soufre libre. Pour le doser, on épuise 10 grammes d'échantillon sec par l'éther dans un extracteur de Soxhlet. L'épuisement peut durer jusqu'à 30 heures.

(3) *Antimoine.* — On dissout 0,2 gr. de substance comme dans le cas (1), on filtre la solution, on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. On oxyde le précipité par l'acide nitrique fumant et on pèse l'oxyde d'antimoine SbO^2.

(4) *Eau.* — On sèche à 105-110°C., jusqu'à poids constant.

(5) *Matières solubles dans l'eau.* — On fait digérer quelques grammes de l'échantillon dans l'eau chaude au bain-marie. On filtre et on évapore la solution dans une capsule de platine tarée.

Détermination électrolytique de l'étain dans ses minerais, par E. D. Campbell et E. C. Champion (*Ind. and Iron*, XXVI, p. 267.)

Les auteurs décrivent une modification de la méthode de Classen à l'oxalate double. On mélange intimement 1 gramme de minerai pulvérisé avec 5 à 6 grammes de mélange fondant (carbonate de soude et soufre), et l'on fond au rouge pendant 1 heure. Le creuset contenant le mélange est placé dans un creuset plus grand, et, pendant la fusion, ce dernier est recouvert d'un creuset de Hesse renversé, pour éviter toute oxydation et rendre le chauffage bien uniforme.

Après refroidissement, le sel d'étain est extrait avec 40 à 50 centimètres cubes d'eau bouillante. Le résidu est lavé, séché, calciné, puis refondu comme précédemment pour récupérer les dernières traces d'étain. Les solutions mélangées sont légèrement acidifiées par l'acide chlorhydrique, et l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré. On chasse l'hydrogène sulfuré en évaporant à 75-80 centimètres cubes, on

ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,20, puis 2 à 3 grammes de peroxyde de sodium, de façon à transformer tout l'étain en chlorure stannique. On fait bouillir la solution et on la filtre dans une capsule de platine pour séparer le soufre précipité. Au liquide filtré, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à léger trouble persistant, puis 50 centimètres cubes d'une solution d'oxalate acide de potasse à 10 $^0/_0$. Le liquide doit alors être parfaitement limpide.

La solution est électrolysée avec un courant de 0,10 ampère et 4 volts pendant une nuit. L'étain se sépare à l'état de dépôt compact, adhérant fortement à la cathode de platine.

Causes d'erreur dans le dosage électrolytique du fer, par S. Avery et B. Dales (*Berichte*, XXXII, [1], 64.)

Lorsque le fer est déposé électrolytiquement d'après la méthode de Classen, c'est-à-dire en employant une solution de sel ferreux additionnée d'oxalate d'ammoniaque, le métal obtenu contient de 0,05 à 0,5 $^0/_0$ de carbone. Les résultats obtenus sont cependant très exacts, car il reste en solution une quantité correspondante de fer.

Lorsqu'on emploie la méthode de Smith (sel ferreux additionné de citrate de soude et d'acide citrique), le carbone précipité avec le fer varie de 1,2 à 5 $^0/_0$ du poids total du fer. Mais, bien qu'ici encore une petite quantité de fer reste en solution, les résultats du dosage sont toujours trop élevés. Dans les essais faits par l'auteur, les pesées ont donné 0,0304 à 0,0316 gr., au lieu de 0,0300 gr., et 0,1408 à 0,1433 gr., au lieu de 0,1379 gr.

Avec la méthode de Moore (sel ferreux avec métaphosphate d'ammoniaque), les résultats sont encore légèrement trop forts, bien que le fer ne soit pas déposé en totalité. Dans ce cas, le léger dépôt laissé par dissolution du métal dans l'acide sulfurique contient un peu de carbone, mais surtout du phosphore.

Dosage de l'acide acétique dans les acétates du commerce, et séparation des acides acétique, propionique, butyrique et formique, par K. R. Haberland (*Zeitschr. analyt. Chem.*, XXXVIII, 1899, p. 217.)

Les quatre acides en question sont mis en liberté au moyen d'acide phosphorique ; on distille dans un courant de vapeur d'eau et évapore le distillat en présence d'oxyde de plomb. Le résidu est repris par l'eau froide et chauffé à l'ébullition. Le propionate basique de plomb se sépare, on le jette sur un filtre, et, dans le filtrat, on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfurique. La solution est additionnée d'oxyde de zinc et évaporée à sec ; le résidu est repris par l'alcool absolu. La partie insoluble est constituée par du formiate et du sulfate de zinc que l'on sépare par distillation, en présence d'acide phosphorique. La liqueur alcoolique renfermant l'acétate et le butyrate de zinc est évaporée à sec. Les acides sont distillés, en présence d'acide phosphorique, et transformés en sels d'argent correspondants à l'aide de carbonate d'argent. Le butyrate et l'acétate d'argent sont séparés l'un de l'autre par un procédé basé sur leur inégale solubilité.

Recherches critiques sur les méthodes de dosage de l'acide salicylique, par W. Fresenius et L. Grünhut (*Zeitschr. analyt. Chem.*, XXXVIII, 1899, p. 292.)

Les auteurs ont passé en revue les différentes méthodes proposées pour doser l'acide salicylique, savoir : 1° Méthode par extraction ; 2° méthode iodométrique de Messinger et Vortmann (1) ; 3° méthode titrimétrique au brome de Freyer (2) ; 4° méthode colorimétrique à l'aide de chlorure ferrique.

Suivant les auteurs, la méthode titrimétrique au brome donne seule des résultats satisfaisants.

Détermination de l'acide borique par des méthodes physiques, par A. Wynter Blyth (*Proc. Chem. Soc.*, 1899, XV [204], 50.)

I. — Lorsqu'on soumet à la distillation une solution d'acide borique dans l'alcool méthylique, on recueille 75 $^0/_0$ de l'acide dans le premier cinquième du liquide distillé. Au contraire, une dissolution aqueuse diluée ne perd qu'une très petite quantité de son acide tant qu'il n'y a pas eu concentration suffisante. Tels sont les faits que l'on a cherché à appliquer à la recherche de petites quantités d'acide borique dans diverses substances.

On sait que des quantités même très faibles d'acide borique peuvent être déterminées par les méthodes polarimétriques. Dans ce but, on dissout 3 grammes d'acide tartrique droit dans l'alcool méthylique et l'on ajoute la solution d'acide borique dans l'alcool méthylique, de manière à avoir un volume total de 20 centimètres cubes à 18°C. On note alors l'accroissement de rotation. Pour des quantités d'acide borique comprises entre 0,05 et 1,03 $^0/_0$, il faut employer un tube de 5 décimètres. La rotation spécifique, calculée d'après la quantité constante d'acide tartrique présent, est donnée par l'auteur pour des quantités comprises entre 0,05 et 3 $^0/_0$.

II. — Lorsqu'on fait bouillir de l'acide borique avec une solution de carbonate de soude, il se dégage de l'acide carbonique, d'après l'équation :

$$Na^2CO^3 + 4H^3BoO^3 = Na^2Bo^4O^7 + CO^2 + 6H^2O.$$

La quantité d'acide carbonique dégagé est de 0,177 partie pour chaque partie d'acide borique. Après avoir fait bouillir et avoir concentré la solution, on en fait un volume connu et l'on en mesure la conductibilité à 18°C. par la méthode de Kohlrausch. D'après la diminution de résistance, on calcule la quantité d'acide borique à l'état de borate de soude, pourvu que la solution de carbonate de soude employée soit toujours de même concentration.

L'auteur donne un tableau des valeurs de K (résistance de la pile divisée par la résistance de la solution, en ohms), et les résistances sont indiquées par une courbe. Après avoir déterminé la résistance, une portion connue de la solution est placée dans un ballon relié à l'appareil décrit ci-dessus, et l'on détermine l'acide carbonique par traitement avec un acide.

(1) *Berichte, d. deut. Chem. Ges.*, 22, 1890, p. 2312.
(2) *Chemiker Zeitung*, 20, 1896, p. 820.

Analyse de la colle, par R. Woy (*Zeits. für offentl. Chem.*, IV, p. 755.)

Les méthodes actuellement en vogue pour l'analyse de la colle sont celles de R. Kissling [1]. D'après Kissling, la proportion de matière grasse varierait de 0,001 à 0,09 %. Or, en faisant usage d'une méthode indiquée par Hilger, et très analogue à la méthode dite « au gypse » pour l'extraction des alcaloïdes, l'auteur a trouvé 0,24-0,67 %.

Les tablettes de colle sont concassées dans un mortier recouvert, en morceaux suffisamment petits. On en pèse 20 grammes que l'on place dans une capsule de porcelaine. On ajoute 40 à 50 centimètres cubes d'eau bouillante et 5 à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour décomposer les traces de savon que pourrait contenir la substance. On dissout la colle en chauffant doucement et agitant continuellement. On ajoute alors une quantité convenable de gypse, par petites quantités, jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse, puis solide. On râcle les parois de la capsule et l'on sèche le tout pendant 2 à 3 heures à 105-110°C. La poudre ainsi séchée est placée dans une petite boîte, et on l'épuise par l'éther pendant 5 à 6 heures dans un extracteur de Soxhlet. Finalement, on sèche l'extrait éthéré à l'étuve.

Pour l'analyse complète de la colle, on dissout 50 grammes d'échantillon par des traitements répétés à l'eau (200 centimètres cubes à la fois), on complète la solution à 1 litre et l'on mélange le tout.

Dosage de l'eau. — On évapore 25 centimètres cubes de la solution dans une capsule, comme dans le dosage de l'extrait sec des vins, et le résidu est séché à 110° pendant 3 heures.

Cendres. — Le résidu fourni par le dosage de l'eau est carbonisé, on humecte le résidu charbonneux avec de l'alcool, on le broie, on chasse l'alcool avec précaution par la chaleur, et, finalement, on incinère.

Azote. — On traite 25 centimètres cubes de la solution de colle par la méthode de Kjeldahl. Pour effectuer la décomposition, l'auteur emploie 20 centimètres cubes d'un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique concentré et de 2 volumes d'acide sulfurique fumant. A ces 20 centimètres cubes d'acide, on ajoute 10 grammes de sulfate de potasse anhydre et 2 grammes de sulfate de cuivre anhydre.

La colle pure contient environ 18,5 % d'azote.

Acidité. — On étend d'eau 100 à 200 centimètres cubes de la solution de colle, et l'on titre à la soude demi-normale en employant la phénolphtaléine comme indicateur. On ajoute ensuite un excès d'acide chlorhydrique demi-normal, et l'on titre de nouveau à la soude. L'acidité est exprimée en centimètres cubes d'acide normal par 100 grammes de colle.

Acides volatils libres. — On les détermine en distillant 20 à 30 grammes de colle dans un courant de vapeur d'eau, et l'on titre le liquide distillé à la soude normale.

Acides volatils combinés. — On les détermine de la même manière mais en distillant après addition d'acide sulfurique.

Acide sulfureux. — On distille dans un courant d'acide carbonique, on recueille le produit de la distillation dans une solution d'iode, et on précipite par le chlorure de baryum.

En terminant, l'auteur exprime l'avis que, dans l'estimation des colles, l'analyse chimique est bien préférable aux essais mécaniques, dont les résultats sont toujours douteux et sujets à contradiction.

Recherche du sulfonal, par C. Kippelberger (*Zeits. f. Untersuch. Nahr. u. Genussmittel*, 1899, II [1], p. 75).

Le sulfonal, ou diéthylsulfodiméthylméthane $(CH^3)^2C(SO^2C^2H^5)^2$, forme des cristaux qui sont neutres, inodores et sans saveur pour la plupart des personnes. Il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique concentré et froid, ni par l'acide nitrique concentré et bouillant, ni par le brome, ni par les lessives alcalines à l'ébullition. Il fond à 125-126° et se volatilise à 300°C. environ, en se décomposant légèrement. Sa solubilité dans l'eau est de 1/500; dans l'eau bouillante, 1/15; dans l'éther, 1/333; dans l'alcool froid, 1/65 et dans l'alcool bouillant 1/2. D'après les expériences de l'auteur, 100 centimètres cubes de benzine (point d'ébullition, 80-82°C.) dissolvent 8,01 gr. de sulfonal; 100 centimètres cubes d'éther de pétrole (point d'ébullition, 30-50°C.), 0,06 gr.; 100 centimètres cubes de chloroforme, 32,5 gr. Le toluène et l'acétone dissolvent également de grandes quantités de sulfonal, que l'on peut reprécipiter par l'eau.

Pour sa séparation quantitative, l'auteur propose la méthode suivante :

La substance, sèche ou légèrement humide, est extraite avec du chloroforme ou de la benzine au bain-marie; l'extrait est filtré ou distillé. Le résidu est traité par de petites quantités d'éther de pétrole pour éliminer les traces de matière grasse, matières colorantes, etc., et l'on obtient le sulfonal, sous forme de substance blanche, parfaitement pure.

Si l'échantillon contient de la cholestérine, on peut séparer celle-ci en traitant le résidu par l'eau; on extrait ensuite le sulfonal en traitant la solution aqueuse par la benzine ou le chloroforme.

Pour identifier le sulfonal, Vulpius (*Pharm. centr.*, 1887, XXVIII, 245) chauffe la substance avec deux fois son volume de cyanure de potassium. Les vapeurs qui se dégagent présentent une odeur pénétrante de mercaptan et jaunissent le papier à l'acétate de plomb. Ritsert recommande le pyrogallol comme agent réducteur. D'après cet auteur, lorsque le sulfonal est chauffé à 280°C. avec une petite quantité de cette substance, on obtient un liquide brun et l'on perçoit nettement l'odeur de mercaptan. On obtient encore du mercaptan, lorsque l'on chauffe le sulfonal avec du charbon (Schwartz), avec du chlorure de zinc (Strobel), de l'acétate de soude, du peroxyde de manganèse, de l'amalgame de sodium.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1899, p. 222.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 31 juillet. — M. le secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Rieggenbach, correspondant pour la Section de Mécanique, décédé à Olten (Suisse), le 25 juillet 1899.

— Thermogenèse et dépense énergétique chez l'homme qui élève ou abaisse son propre poids. Le travail positif prend de la chaleur au moteur animé qui exécute ce travail ; le travail négatif lui en donne. Note de M. Chauveau.

Des résultats fournis par l'expérience, on peut tirer les conclusions suivantes : 1° quand un calorimètre recueille toute la chaleur créée pendant le travail d'un sujet qui élève son propre poids, cette chaleur possède la valeur théorique de celle qui résulte de la consommation du potentiel employé à l'exécution des travaux physiologiques intérieurs ; 2° quand le travail mécanique du sujet est emporté au dehors, la chaleur constatée au calorimètre est inférieure à celle qui y est produite réellement par le sujet. Le travail positif extériorisé a donc emprunté à ce dernier la chaleur qui lui manque ; 3° quand le sujet accompli un travail négatif dans le calorimètre, la production calorique est très supérieure à celle que comportent les combustions intérieures qui alimentent en énergie les travaux physiologiques de l'organisme. Donc, le travail mécanique qui est détruit dans la descente du sujet ajoute la chaleur qu'il représente à celle qu'engendre le sujet lui-même ; 4° en résumé, on ne saurait douter que le travail positif ne *prenne* de la chaleur aux moteurs animés qui l'exécutent et que le travail négatif ne leur en donne. On ne saurait guère douter davantage, malgré les écarts qui se sont manifestés dans les expériences entre les valeurs prévues et les valeurs constatées, que la chaleur prise ou rendue ne soit équivalente au travail mécanique produit ou détruit.

— Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. Note de M. E. Vallier.

— Imprégnation hypodermique chez l'*Hæmentaria costata* de Müller (*Placobdella catenigera* de R. Blanchard). Note de M. Kowalevsky.

— M. G. Croqueville soumet au jugement de l'Académie une note « sur certaines affections d'origine cryptogamique, connues sous les noms de *Maladies paludéennes, contagieuses, épidémiques*, etc. ».

— M. Sumien adresse une note « Sur la lutte contre le Phylloxera ».

— L'Association Française pour l'avancement des sciences invite l'Académie à se faire représenter à son 28e Congrès, qui se tiendra à Boulogne-sur-Mer, du 14 au 21 septembre prochain.

— Sur la nébuleuse de la Lyre, d'après des observations faites à l'observatoire de Toulouse. Note de MM. Bourget, Montangerand et Baillaud.

— Observations de β Lyre, faites à l'observatoire de Lyon. Note de M. Luizet.

— Sur l'étoile variable du type Algol (D. M. + 12°,3557). Note de M. Luizet.

— Sur les méthodes de M. Lœwy pour la détermination des latitudes. Note de MM. Ebert et J. Perchot.

— Les variations de l'horizon apparent. Note de M. Forel.

— Sur les équations de Pfaff. Note de M. E. O. Lovett.

— Sur les cols des équations différentielles. Note de M. Henri Dulac.

— Sur les changement d'état du fer et de l'acier. Note de M. H. Le Chatelier.

Les résultats indiqués dans cette note ne sont point faits pour apporter la lumière sur ce point obscur de l'histoire physico-chimique du fer et de l'acier, qui est relatif aux changements d'état de ces deux corps. Les conclusions auxquelles l'auteur est arrivé sont des plus vagues, et les voici : Si l'application des lois du polymorphisme et de la dissolution à l'étude des propriétés du fer a été souvent un guide précieux, il ne faut pas oublier, cependant, que ce métal présente des propriétés remarquables qui rendent impossible une assimilation complète de ses propriétés à celles des autres corps. Il faudra encore de longues recherches, avant de pouvoir énoncer à son endroit des conclusions définitives. Il ne serait pas impossible que quelques-unes de ces particularités s'expliquent par l'existence d'une double fusibilité, semblable à celle qui a été découverte dans le sélénium, par MM. Lehmann et Tamman. Ce corps n'est stable à l'état cristallisé qu'au-dessus de 6° et au-dessous de 214°. En dehors de ces deux limites extrêmes de température, c'est la variété amorphe (vitreuse, liquide) qui est seule stable. Les recherches faites pour étudier les changements de dimension de l'acier à 0,9 % de carbone au point de recalescence montrent que le changement total maximum atteint 0,115 mm., nombre double de celui observé par M. Svedelius ; la coïncidence de la courbe de dilatation aux températures supérieures au point de transformation avec le prolongement de celle obtenue pour les températures inférieures paraît résulter de la succession immédiate de deux changements égaux et en sens contraire. Les expériences sur la transformation magnétique du fer n'ont donné aucun résultat décisif.

— Sur les déformations électriques des diélectriques solides isotropes. Note de M. P. Sacerdote.

— Sur les spectres des décharges oscillantes. Note de M. Hemsalech.

En insérant une bobine de self-induction dans le circuit extérieur d'une bouteille de Leyde, on peut éliminer dans le spectre toutes les raies provenant de l'air, de telle façon qu'on obtient, d'une manière très nette, les raies dues au métal qui constitue les électrodes entre lesquelles éclate l'étincelle. On peut, par ce procédé, obtenir des raies qui n'étaient visibles que dans l'arc ; en outre, on voit apparaître des raies provenant des impuretés qui se trouvent dans le métal employé comme électrodes, raies invisibles si l'on emploie l'étincelle ordinaire.

— Sur les états isomériques de l'acétate chromique : acétate anormal violet biacide, acétate anormal vert monoacide. Note de M. Recoura.

Dans des communications précédentes, l'auteur a indiqué quatre isomères de l'acétate chromique :

1° *L'acétate normal* $Cr(C^2H^3O^2)^3 5H^2O$; violet à l'état solide, vert à l'état dissous. C'est un sel mé-

tallique ordinaire, faisant la double décomposition avec les alcalis et les acides. On l'obtient par double décomposition entre le sulfate violet de chrome et l'acétate de baryum, ou bien en dissolvant l'hydrate chromique dans l'acide acétique ;

2° *L'acide chromo-diacétique*, dont la formule brute est $Cr(C^2H^3O^2)^3Aq$. Violet à l'état solide et à l'état dissous. Ce n'est pas un sel de chrome, puisque les alcalis n'en précipitent pas l'hydrate chromique. Il se comporte comme un acide bibasique à radical complexe. Il se produit par la transformation spontanée, en quelques heures, de la solution d'acétate normal qui, de verte, devient violette. Cette transformation moléculaire doit être vraisemblablement exprimée ainsi :

$$Cr(C^2H^3O^2)^3,\ 2\,H^2O = Cr \left\} (OH)^2\ (C^2H^3O^2) \right\{ (C^2H^4O^2)^2\ ;$$

3° *L'acide chromo-monoacétique violet*, dont la formule brute est $Cr(C^2H^3O^2)^3H^2O$. Violet à l'état solide et à l'état dissous. Ce n'est pas non plus un sel de chrome, mais un acide monobasique. Il se produit, par la transformation spontanée, en une dizaine de jours, de la solution de l'acide précédent. Cette transformation moléculaire doit vraisemblablement être exprimée ainsi :

$$\left\} Cr(OH^2)C^2H^3O^2 \right\{ (C^2H^4O^2)^2 = H^2O + \left\} Cr(OH)\ (C^2H^3O^2)^2 \right\{ C^2H^4O^2.$$

4° *L'acide chromo-monoacétique vert* représenté par la formule brute $Cr(C^2H^3O^2)^3\ 5H^2O$, formule qui, par conséquent, doit être doublée. Vert à l'état solide et à l'état dissous. Il possède des propriétés très voisines de l'acide violet. Il se produit, par la transformation spontanée, très lente (une année), de l'acide violet dissous ; ou bien, très rapidement par l'ébullition de la solution d'acide violet additionnée d'acide acétique. Cette transformation moléculaire est vraisemblablement une déshydratation intense avec polymérisation.

— Action du magnésium sur les solutions salines. Note de M. G. Lemoine.

On sait que le magnésium décompose l'eau même à froid, mais avec une extrême lenteur. Grâce à la présence d'une solution d'un de ses sels, la décomposition est beaucoup plus rapide : il se forme presque uniquement de l'oxyde hydraté. La réaction indiquée par un dégagement de gaz s'arrête au bout d'un temps plus ou moins long. Mais cette limite est factice ; elle est due simplement à ce que le produit de la réaction (oxyde hydraté ou sous-sel) empêche les contacts : en effet, le liquide filtré, remis avec de nouvelles quantités de métal, donne une réaction semblable. M. Lemoine admet, pour expliquer la décomposition plus rapide en présence d'un sel, que ce dernier se décompose partiellement en magnésie libre et acide libre qui détermine l'attaque du métal introduit.

L'aluminium donne des résultats semblables, mais le zinc et le cobalt n'ont rien donné.

— Sur la dissociation du chlorure de cadmium hexammoniacal. Note de MM. Lang et Rigaut.

Il résulte, des données fournies par l'expérience, que le composé $CdCl^2\ 6AzH^3$ ne peut exister au-delà de 62°. Comme, d'autre part, à 100° c'est le composé $CdCl^2\ 2AzH^3$ qui est stable, ce sera entre 62° et 100° qu'il faudra préparer les composés intermédiaires.

— Sur la dissociation de l'iodure de mercurdiammonium. Note de M. François.

La dissociation de l'iodure de mercurdiammonium démontre l'existence d'un composé blanc intermédiaire. Pendant la première période, HgI^2, $2AzH^3$ se décompose en gaz ammoniac et en un composé $3HgI^2$, $4AzH^3$, sans production d'iodure mercurique. Cette décomposition est caractérisée par une forte tension de dissociation. Pendant la seconde période, le composé $3HgI^2$, $4AzH^3$ est décomposé, à son tour, en iodure mercurique et ammoniaque. Cette décomposition est caractérisée par une faible tension de dissociation. En opérant à la température de 25°, les deux composés HgI^2, $2AzH^3$, et $3HgH^3$, $4AzH^3$ possèdent dans l'eau la même tension de dissociation que dans le vide.

— Action du sodammonium et du potassammonium sur le sélénium. Note de M. C. Hugot.

Les procédés de préparation des séléniures alcalins anhydres employés jusqu'à présent ne donnent que des produits impurs. Pour obtenir des corps purs, on peut faire réagir le sélénium sur un ammoniure alcalin en excès, ou inversement, le sélénium en excès sur l'ammoniure. Pour cela, il suffit de faire arriver du gaz ammoniac sur un mélange de sélénium et de métal alcalin contenu dans une des branches d'un appareil formé de deux larges tubes réunis par un tube étroit dans lequel on a introduit du coton de verre. Quand l'ammoniure alcalin est en excès, on obtient un corps blanc, mat, qui est le monoséléniure. Celui de sodium a pour formule Na^2Se. Il en est de même de celui de potassium. Si, au contraire, le sélénium est en excès, les composés qui se forment répondent aux formules Na^2Se^4 et K^2Se^4.

— Sur quelques acétylacétonates. Note de MM. G. Urbain et A. Debierne.

MM. Alphonse Combes et Urbain ont déjà signalé les propriétés de quelques acétylacétonates ; depuis, certains de ces sels ont été décrits. La présente note a pour objet l'étude de quelques nouvelles combinaisons salines de l'acétylacétone, et spécialement de celles de fer, de manganèse et de cobalt. Il résulte de l'étude de ces composés que les acétylacétonates de sesquioxydes sont du type :

$$M \begin{cases} CH \begin{cases} COCH^3 \\ COCH^3 \end{cases} \\ CH \begin{cases} COCH^3 \\ COCH^3 \end{cases} \\ CH \begin{cases} COCH^3 \\ COCH^3 \end{cases} \end{cases}$$

et que, par conséquent, les sels de sesquioxydes sont de la forme MR^3 et non M^2R^6.

L'acétylacétonate ferrique a été obtenu en traitant l'hydrate ferrique en suspension dans l'eau par l'acétylacétone. Il se forme un précipité cristallin rouge vif. Ce sel est très soluble dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'acétone, moins soluble dans l'éther, l'essence de térébenthine, à peine soluble dans l'eau. Il fond à 184°. Poids moléculaire calculé pour $Fe(Ac)^3$ 353 ; la cryoscopie donne 342.

L'acétylacétonate manganique se prépare comme le sel de fer en partant du sesquioxyde de manganèse provenant de la réduction du permanganate par la glycérine. Il est en cristaux noirs,

brillants, se dissolvant dans les mêmes liquides que le sel ferrique, mais, en général, plus solubles. Il fond à 172°.

L'acétylacétonate cobaltique, préparé d'une manière analogue aux précédents, est en cristaux noirs, fusibles à 240°.

L'acétylacétonate chromique est un sel rouge violacé, il fond à 214° et bout à 340° sans décomposition.

L'acétylacétonate d'aluminium se prépare plus facilement par l'action de l'acétylacétone sur le chlorure d'aluminium anhydre que sur l'hydrate. L'acétylacétonate de nickel n'a pu être obtenu. Il résulte des propriétés de tous ces sels qu'il existe une grande analogie entre les sesquioxydes de cobalt et de manganèse et ceux de l'aluminium, du fer et du chrome. Non seulement, dans tous les acétylacétonates de ces sesquioxydes, le métal fonctionne comme *trivalent*, mais encore leurs propriétés sont presque identiques, leurs formes cristallines sont analogues; ils fondent sans décomposition et sont tous plus ou moins volatils. Enfin, ils peuvent tous se combiner avec 2 molécules de chloroforme lorsqu'on les fait cristalliser dans ce dissolvant.

— Action des matières minérales et des acides organiques sur les variations de la résistance et les modifications de l'économie. Note de MM. Charrin, Guillemonat et Levaditi.

Dans cette note, les auteurs cherchent à démontrer un fait : c'est que l'introduction dans l'organisme de certains sels injectés sous forme d'une solution contenant 100 grammes de sulfate de soude, 25 grammes de phosphate de soude, 25 grammes de phosphate de potassium et 20 grammes de chlorure de sodium par litre accroît la résistance chez les animaux auxquels on les injecte et produit des variations organiques favorables à leur développement. Les injections d'acides tels que les acides lactique, citrique et oxalique diminuent, au contraire, leur force de résistance.

On se demande vraiment ce que les auteurs ont voulu prouver. Il suffit d'ouvrir un traité de thérapeutique ou de chimie physiologique pour savoir que certains sels produisent une amélioration sensible dans l'état de l'organisme; s'il en était autrement, à quoi servirait l'arsenal de produits minéraux que l'on emploie en thérapeutique? Du reste, nul n'ignore qu'un animal qui n'absorbe pas de sels minéraux dépérit rapidement. Quant aux acides, ces derniers ne laissent rien dans l'organisme, car, ou bien ils sont complètement brûlés, ou bien ils subissent des transformations dont nous ne connaissons pas tous les termes, pour arriver à un produit ultime. Des expériences personnelles semblent démontrer que l'acide lactique se transforme en acide urique.

Le sang des animaux soumis à des injections acides est plus alcalin que celui des animaux soumis au régime alcalinisé. Cela se comprend, puisque ces acides sont transformés en carbonates. Il se coagule plus vite, et la cause de ce fait serait, d'après les auteurs, due à la mise en liberté des bases, et spécialement de la chaux. Les expériences de M. Arthur prouvent, au contraire, que si la chaux est ajoutée au sang, ce dernier ne se coagule plus. Le sérum sanguin des animaux minéralisés devient moins virulent, quand on y cultive le bacille pyocyanique, que celui des animaux injectés d'acides. Cela est possible, puisque les sels que l'on injecte modifient profondément la composition du sang en apportant des éléments qui ont des propriétés antiseptiques, tandis que les acides organiques n'apportent que des produits carbonés qui peuvent servir d'aliment aux bacilles. Du reste, qui dit que ce qui se passe *in vitro* a lieu dans l'organisme? On opère sur du sérum, mais ce dernier n'est pas du sang avec toutes ses propriétés physiologiques. En somme, cette note, dont les auteurs essayent de tirer des conséquences d'une importance considérable, ne signifie absolument rien à nos yeux.

— Immunité et spécificité. Réflexions à propos de la note de MM. Charrin, Guillemonat et Levaditi, par M. Bouchard.

Nous venons de dire ce que nous pensons de la précédente note. Ce ne sont pas les arguments de M. Bouchard qui nous ferons changer d'avis. Nous avons déjà, à plusieurs reprises, critiqué ses théories, et toujours nous nous sommes trouvés du côté de la vérité. Il n'y a, pour cela, qu'à se reporter aux réflexions que nous avons émises au sujet de sa note sur l'augmentation du poids pendant le jeûne. Nous nous somme trouvés, à ce sujet, d'accord avec MM. Berthelot et Henriot. Nous avons aussi émis certaines idées sur l'interprétation qu'il donnait aux déterminations cryoscopiques urinaires, et nous avons démontré qu'il était dans l'erreur. Du reste, un article paru dans les *Archives de physiologie expérimentale* démontre que nous avions raison. Enfin, faisons remarquer que sa théorie de la diathèse urique, qui rattache cette affection à un ralentissement des oxydations intraorganiques, est complètement erronée, comme cela a été démontré. Dans ses remarques, M. Bouchard rappelle l'immunité produite par l'introduction dans l'organisme de certains virus contre ces virus eux-mêmes, mais ce sont là des faits qui ont déjà été établis depuis longtemps pour certains corps. Ainsi, l'absorption continue et modérée d'arsenic immunise contre l'action toxique de ce corps. Il y a des arsenicophages. A côté de ces faits, il y en a d'autres qui démontrent que le même phénomène ne se produit pas; ainsi, pour le plomb, le mercure, pour certains alcaloïdes tels que la morphine, pour ne citer que ceux-là.

L'explication de ces faits se trouve dans les recherches de Hammarishs, sur la production de la lymphe. Du reste, en disant que les humeurs ne sont que ce que les cellules les font, c'est répéter en d'autres termes ce qu'a déjà dit le physiologiste précité et qu'exprimaient MM. Schlagdenhauffen et Lambling en disant que l'explication des échanges intraorganiques ne pouvait trouver d'autre base que *la notion de l'activité spéciale des cellules.*

— Sur le gluten coagulé et les matières azotées des farines. Note de M. Balland.

Le gluten se modifie pendant le vieillissement des farines, il perd la faculté de se rassembler, il est entraîné en plus grande quantité pendant les lavages. Les farines bien blutées, c'est-à-dire relativement dépourvues de graisse, de matières minérales et de cellulose, contiennent la plus forte proportion d'azote, et cette proportion va en s'élevant dans les vieilles farines, chez lesquelles la matière grasse s'est plus ou moins transformée.

— Dosage du gaz carbonique au Mont-Blanc. Note de M. Maurice de Thierry.

Les quantités d'acide carbonique contenu dans l'air diminuent très peu avec l'altitude, ainsi que De Saussure l'avait remarqué en 1828.

M. De Balassny adresse une note relative à la décharge électrique et à la constitution de l'étincelle.

Séance du 7 août. — Sur les mouvements de roulement ; équations du mouvement analogues à celles de Lagrange. Note de M. Appell.

— Déterminations thermo-chimiques. L'éthylènediamine. Note de M. Berthelot.

Voici les chaleurs de formation données dans cette note :

Acide chololique $C^{24}H^{48}O^6$	+ 305,35 calories
Amygdaline	+ 468,5 »
Conicine	+ 65,4 »

La chaleur de formation de la pipéridine est + 24,5, celle de la conicine ou propylpipéridine en diffère de 40,9 cal. Or, l'addition du groupe propyl augmenterait de 17 calories la chaleur de formation de la pipéridine ; il résulte donc de là que la conicine n'est pas un homologue régulier.

Ethylènediamine (hydrate).	+ 80,6 calories
» anhydre	+ 8,8 »

La chaleur de formation du monochlorhydrate (35,45) est plus faible que celle du chlorure d'ammonium (38,2) ; elle est à peu près égale à celle du chlorhydrate de conicine (35,4), mais elle est de beaucoup supérieure à la chaleur de formation du chlorhydrate d'aniline (27,3).

— Sur l'azotate d'argent ammoniacal. Note de MM. Berthelot et Delépine.

La dissolution de l'oxyde d'argent récemment précipité dans l'ammoniaque dégage + 10,45 cal. Si l'on observe que la réaction de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent exige $4AzH^3$ pour Ag^2O combiné, le surplus n'ayant pas d'action thermique sensible, on est autorisé à regarder la valeur 10,45 comme applicable à la formation de l'oxyde $Ag^2O\ 4AzH^3$ dissous. On a alors :

$2\ AzO^3H$ étendu + Ag^2 précipité	+ 10,4	+ 36,9
Additionné de $4\ AzH^3$ dissous.	+ 26,5	

Si l'on retranche les 10,45 cal. répondant à la formation de l'oxyde complexe, on aura pour la chaleur de neutralisation d'un équivalent d'acide azotique étendu par cet oxyde 13,22 cal. Or, cette valeur est fort voisine de la chaleur de neutralisation de l'acide azotique étendu par les alcalis minéraux dissous. L'oxyde d'argent ammonium est donc un alcali, de force comparable à celle des alcalis minéraux les plus énergiques.

— Sur la dilatation du fer et des aciers aux températures élevées. Note de M. Le Chatelier.

Les fers et les aciers semblent avoir des coefficients de dilatation sensiblement identiques, voisins de 0,000011 à la température ordinaire et croissant régulièrement jusque vers 758°, où le coefficient vrai est de 0,000017. Le coefficient moyen entre 0° et 758° est alors égal à 0,000014. Cette identité approchée des coefficients de dilatation s'explique très bien par ce que l'on sait de la constitution des aciers. Ils sont constitués par une masse prépondérante de fer pur contenant une petite quantité de cristaux de carbure Fe^3C, la dilatation de ce dernier influe donc peu sur le coefficient total. Aux températures élevées la dilatation varie avec la teneur en carbone et proportionnellement à elle ; cela tient à ce qu'au-dessus de la transformation moléculaire le fer pur et le carbure constituent ensemble une véritable solution solide. Pendant la période de transformation on observe des contractions, irrégulières d'une expérience à l'autre, et suivies de dilatations qui les compensent partiellement.

— Action du chlore sur un mélange de silicium, de silice et d'alumine. Note de M. E. Vigouroux.

Il résulte de cette note qu'on peut préparer du chlorure de silicium par l'action du chlore sur un mélange de silice et d'aluminium. Pour cela on procède en deux temps : 1° Réduction au rouge de la silice par l'aluminium et épuisement par les acides de la poudre obtenue ; 2° Attaque par le chlore du résidu abandonné par les acides.

— Action du phosphure d'hydrogène sur l'oxyde, l'hydrate et le carbonate de cuivre. Note de M. Rubénovitch.

Le phosphure d'hydrogène réagit d'abord lentement, puis énergiquement avec dégagement de charbon sur l'oxyde de cuivre. Il se forme une masse grise qui répond à la formule P^2Cu^5. Avec l'hydrate et le carbonate de cuivre, on obtient le même phosphure de cuivre. Le phosphure obtenu est gris noir, amorphe, très soluble dans l'acide azotique et l'eau bromée. Il réduit le permanganate de potassium ; l'acide sulfurique l'attaque à chaud avec production de soufre et d'anhydride sulfureux.

— Sur le dosage du mannose mélangé à d'autres sucres. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Le mannose donne une hydrazone insoluble à froid qui permet de doser ce sucre en présence d'autres sucres. On traite la solution sucrée par une solution contenant : phénylhydrazine 3,6 cc., acide acétique cristallisable 3,6 cc., eau Q. S. pour 18 centimètres cubes. On abandonne le mélange à la température du laboratoire (24°) pendant huit heures, on essore l'hydrazone à la trompe sur un petit entonnoir ; on lave successivement avec 15 centimètres cubes d'eau glacée, 10 centimètres d'alcool et 10 centimètres cubes d'éther. On fait ensuite sécher dans le vide sulfurique.

— Sur quelques propriétés de la dioxycétone, en relation avec le degré d'aggrégation moléculaire. Note de M. G. Bertrand.

Lorsqu'on prend le point de congélation d'une solution aqueuse de dioxycétone, on remarque que le poids moléculaire varie si l'on soumet à de nouvelles congélations la liqueur que l'on a laissé réchauffer à l'air libre pendant un temps variable.

Le poids moléculaire va en diminuant au fur et à mesure que la durée du réchauffement a été plus longue. On peut donc déduire de ce fait que la dioxycétone cristallisée est constituée par une molécule multiple qui se dédouble et tend à devenir simple.

— Sur les variations de la production de glycérine pendant la fermentation alcoolique du sucre. Note de M. J. Laborde.

En faisant fermenter avec diverses variétés de levures un moût de raisin blanc à 180 grammes de sucre par litre, la quantité de glycérine varie de 2,50 gr. à 7.75 gr. Une même variété de levure, vivant dans des milieux différents, de même richesse saccharine, peut donner des proportions de glycérine très différentes. Si l'on modifie un milieu très bien approprié à la vie de la levure, par l'addition de matières nutritives étrangères, surtout azotées, la production de glycérine augmente peu. La quantité de glycérine formée augmente avec la concentration du sucre. Quand on augmente l'acidité naturelle d'un moût par addition d'acide tartrique, on voit augmenter la glycérine. Parmi les sucres que peut faire fermenter une même levure, on en trouve qui lui font produire des quantités différentes de glycérine. Comme M. Effront l'a déjà démontré, le rapport de la glycérine au sucre fermenté varie constamment au cours de la fermentation.

— Sur la structure anatomique des vanilles aphylles. Note de M. Ed. Hœckel.

— Le *Piralahy*, liane à caoutchouc de Madagascar. Note de M. H. Jumelle.

— Sur le bord externe du Briançonnais entre Freyssinières et Vars. Note de MM. W. Kilian et E. Haug.

— Sur les marmites des îlots granitiques de la cataracte d'Assouan (Haute-Egypte). Note de M. J. Brunhes.

— M. Ad. Richard adresse une note sur un arc-en-ciel présentant une apparence anormale.

Séance du 14 août. — Recherches sur les dérivés métalliques de l'acétylène. Note de MM. Berthelot et Delépine.

Cette longue note a pour but d'établir la théorie thermochimique des acétylures métalliques et d'en comparer les formules définitives avec la théorie de M. Berthelot qui assimilait d'une part l'acétylène et les acétylures C^2H^2,C^2M^2 avec l'ammoniaque AzH^3 et les azotures correspondants AzM^3 et, d'autre part, les dérivés des acétylures à ceux de l'ammonium : $(C^2M^3)R$ correspondant à $(AzH^4)R$, R étant un radical négatif, simple ou composé. Ce sont les dérivés acétyliques d'un métal monovalent, l'argent, qui ont servi pour cette recherche, par ce qu'un tel métal fournit des dérivés plus simples que les métaux polyvalents. Les composés argentiques d'ailleurs ne forment guère de sels basiques, comme le font au contraire les composés des métaux polyvalents, et ils ne sont pas suroxydables au contact de l'air, à la façon des sels cuivreux ; ces circonstances, propres aux sels d'argent, donnent plus de netteté aux déductions tirées de leur étude, et que voici. De même que l'ammoniaque, AzH^3, peut l'unir aux acides et former des sels, dans lesquels on admet l'existence de l'ammonium en faisant passer l'hydrogène acide du côté de l'ammoniaque ; de même l'acétylure ou carbure d'argent, C^2Ag^2, peut s'unir aux sels d'argent et former des sels dans lequels on est autorisé à admettre l'existence de l'argentacétyle, C^2Ag^3 en faisant passer l'argent du côté de l'acétylure. Ainsi, par exemple, $C^2H^2 + AgI = (C^2Ag^3)I$.

On obtient ces dérivés par l'action de l'acétylène sur les dissolutions des sels argentiques.

— Réactions de l'argon et de l'azote sur les radicaux mercuriels. Note de M. Berthelot.

Le diméthylmercure n'a pas absorbé d'argon sous l'influence de l'affluve électrique ; mais il a absorbé l'azote dans la proportion d'un atome pour deux de carbone. Le diphénylmercure, quoique se prêtant mal aux expériences en raison de son état solide et de son absence de tension appréciable de vapeur, absorbe l'argon, en produisant une luminescence verte. La quantité d'argon absorbé a été de 5,1 centièmes du volume primitif au bout de 23 heures.

— M. Laurent adresse une note sur le rôle de l'insuffisance en matières grasses de la ration alimentaire dans l'étiologie du béribéri.

— Observations de la comète périodique Tempel = 1873 II, faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest de 0,305 m. d'ouverture, par M. Fayet.

— Observations des Perséides de 1899. Note de Mlle Klumpke.

— Sur la pluie d'étoiles filantes des Perséides à Lyon et sur un bolide remarquable. Note de M. Ch. André.

Ce bolide, apparu dans la soirée du 11 août, a été très brillant et semble être tombé à une cinquantaine de kilomètres de Lyon.

— Sur la correspondance entre les lignes droites et les sphères. Note de M. E. O. Lovett.

— Sur les terres cuites noires. Note de M. Le Chatelier.

De tous temps et en tous lieux on a fabriqué des poteries noires ; mais par quel mécanisme se forme l'imprégnation de charbon dans la pâte? D'après les essais faits à ce sujet, le dépôt de carbone serait intimement lié à la présence du fer ; en son absence, il ne se produit qu'une teinte grisâtre. On réussit très bien à obtenir de pareilles terres cuites au moyen de l'action de l'acétylène sur des terres renfermant 2 $^0/_0$ d'oxyde de fer, par exemple, ou sur des argiles plus pures, additionnées d'une certaine quantité de colcothar ou de glauconie. L'action de l'acétylène doit être prolongée un quart d'heure à une température rigoureusement déterminée de 450° à 480°, puis on cuit définitivement dans des creusets remplis de poussier de charbon de bois ou de coke. Avec les terres à grès et une cuisson à 1200°, on obtient une dureté comparable à celle de la porcelaine.

— Sur la porcelaine égyptienne. Note de M. H. Le Chatelier.

On a mis jusqu'à présent que les échantillons de porcelaine ancienne trouvés en Egypte étaient de provenance chinoise. Or, l'analyse d'un fragment de statuette funéraire bleue portant des hiéroglyphes et trouvé Memphis donne des résultats qui correspondent à la composition d'une véritable porcelaine colorée en bleu par un peu de cuivre. Cette porcelaine aurait pu être reproduite au moyen du mélange suivant chauffé à 1050°.

Verre bleu	40
Sable broyé	55
Argile blanche	5

Le verre bleu de cette composition serait préparé de façon à répondre à la formule.

— Action du sodammonium et du potassammonium sur le tellure et le soufre. Note de M. C. Hugot. En faisant réagir le sodammonium et le potassammonium sur le tellure et le soufre dans des conditions analogues à celles employées pour le sélénium, comme il a été dit dans une communication précédente (voir plus haut), il se forme des tellurures et des sulfures de sodium et de potassium. Le tableau suivant résume les principales propriétés des composés ainsi obtenus.

		Excès de métal alcalin
Na^2S.	K^2S. . .	Amorphes, blancs, solubles dans l'eau, insolubles dans le gaz ammoniac liquide, n'absorbant pas le gaz ammoniac.
Na^2Se	K^2Se . .	
Na^2Te	K^2Te . .	
		Excès de métalloïde
Na^2S^5	K^2S^5 . .	Cristallisés, solubles dans l'eau, solubles dans le gaz ammoniac liquide, absorbant le gaz ammoniac.
Na^2Se^4	K^2Se^4 . .	
Na^2Te^3	K^2Te^3 . .	

— Sur la composition de l'albumen de la graine de caroubier. Note de MM. Bourquelot et Hérissey. Les hydrates de carbone de l'albumen de la graine de caroubier, qui représentent, d'après M. Effront, les 4/5 de cet albumen, sont constitués par un mélange d'anhydrides du mannose (mannanes) et d'anhydrides du galactose (galactanes), à des états moléculaires plus ou moins condensés. Une grande partie des premiers et la totalité des seconds sont à l'état d'hémicellulose (partie hydrolysable par l'acide sulfurique étendu), le reste des premiers étant à l'état de mannocellulose. Peut-être y a-t-il, en outre, une très faible portion de dextrocellulose, constituant par exemple, la trame cellulaire ; ce qui expliquerait la production d'un petit excès de sucre réducteur par rapport à la quantité de mannose révélée par l'analyse ; mais cela n'est pas certain, car on n'a pas pu déceler la présence de dextrose dans les produits d'hydrolyse. L'albumen du caroubier fournit 40 à 50 $^0/_0$ de mannose cristallisé et peut donc être employé avantageusement à la préparation de ce sucre.

— Recherche et dosage du phosphore libre dans les huiles et les corps gras. Note de M. E. Louise. Si l'on ajoute une dissolution concentrée de nitrate d'argent à de l'huile phosphorée étendue d'environ 20 fois son poids d'acétone ordinaire, on obtient un précipité noir, terne, d'autant plus intense que la quantité de phosphore est plus considérable. Cette réaction peut être utilisée au dosage du phosphore dans les huiles qui en contiennent. Il suffit, pour cela, de faire d'une part une solution à 10 $^0/_0$ de nitrate d'argent et d'autre part une solution à 1 $^0/_0$ du même sel. On verse une goutte d'abord de la solution au dixième dans une huile contenant un poids déterminé de phosphore qu'on y a ajouté de manière à titrer la liqueur argentique. On opère ensuite sur l'huile à essayer ; et, du nombre de gouttes ajoutées jusqu'à cessation de formation de précipité, on déduit la quantité de phosphore qui s'y trouve contenue.

— Sur la coloration des Tuniciers et la mobilité de leurs granules pigmentaires. Note de M. Antoine Pizon.

— Actions diverses des radiations lumineuses sur les êtres vivants. Note de M. C. Flammarion.

— M. J. L. Lefort adresse diverses communications relatives à la physique, à la physiologie et à l'anthropologie.

Séance du 21 août. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans les personnes de M. Frankland, associé étranger depuis le 27 mai 1895, décédé en Norwège le 9 août 1899, et de M. Bunsen, associé étranger depuis le 26 décembre 1882, décédé à Heidelberg, le 15 août 1899.

M. le Secrétaire rappelle, en quelques mots, les découvertes capitales qui ont été faites par ces deux illustres chimistes et les services qu'ils ont rendus à la science. C'est tout ce que disent les Comptes-Rendus à propos de ces deux savants.

M. le Secrétaire perpétuel Berthelot n'a pas cru devoir insérer une note plus explicite. Sans doute il aura à cœur de rendre un hommage mérité à la mémoire de ces deux grands chimistes, dont les travaux ont été si importants, tant dans le domaine de la chimie que dans celui de la physique.

— Sur la cause des traînées lumineuses persistantes qui accompagnent certaines étoiles filantes. Note de M. Ch. André.

— Sur un groupe continu infini de transformations de contact entre les droites et les sphères. Note de M. E. O. Lovett.

— Méthode pour déterminer la constante newtonienne. Note de M. Geo-K. Burgess.

— Sur les propriétés magnétiques du fer aux basses températures. Note de M. Georges Claude. Les résultats obtenus en soumettant le fer aux basses températures confirment jusqu'à 185° les conclusions que M. Thiessen a tirées d'essais poussés à 80° seulement, à savoir que, pour des inductions considérables, la perméabilité et la perte hystérétique du fer resteraient contraires, sauf légère tendance à la diminution ; pour de faibles inductions, la perméabilité et l'hystérésis diminuent au contraire d'une manière très notable avec la température.

— Décomposition du phosphate monomanganeux par l'eau à 0° et 100°. Note de M. Georges Viard. La décomposition du phosphate monomanganeux est connue depuis les recherches de MM. Erlenmeyer et Heinrich. Mais cette étude n'a été faite que qualitativement. L'objet de la présente note a pour but de l'étudier quantitativement. Or, les résultats analytiques trouvés confirment les recherches de MM. Erlenmeyer, Heinrich et Joly, c'est-à-dire que la décomposition du sel est d'autant plus grande à 0° que la quantité d'eau est moindre. A 100° on arrive à cette conclusion, que la décomposition va en s'accen-

tuant à mesure que la quantité de sel augmente tant que cette quantité ne dépasse pas 20 °/₀ du poids de l'eau. Au-dessus de cette proportion, elle va en diminuant à mesure que cette proportion augmente.

— Sur la persistance des contractions cardiaques pendant les phénomènes de régression chez les Tuniciers. Note de M. Antoine Pizon.

— Sur la température et ses variations dans l'atmosphère libre, d'après les observations de 90 ballons sondes. Note de M. Teisserenc de Bort.

Il se dégage de l'ensemble des documents recueillis les faits généraux suivants. La température à diverses hauteurs présente, dans le cours de l'année, des variations importantes et bien plus considérables qu'on ne l'a admis d'après les anciennes observations faites en ballon.

Il semble qu'il y ait, même jusque vers 10000 mètres, une tendance assez marquée à une variation annuelle de la température, le maximum thermique ayant lieu vers la fin de l'été, le minimum à la fin de l'hiver.

Séance du 28 août. — Sur la forme générale des équations de la dynamique. Note de M. Appell.

— Sur la vitesse de détonation de l'acétylène. Note de MM. Berthelot et Le Chatelier.

En résumé, la propagation de l'explosion dans un gaz composé endothermique tel que l'acétylène, réduit par là en ses éléments, peut avoir lieu avec une vitesse de 1000 à 1600 mètres par seconde, en vertu des mêmes transformations thermodynamiques et chimiques qui provoquent la production de l'onde explosive.

— M. Dewar annonce, par une dépêche ainsi conçue, la solidification de l'hydrogène. « L'hydrogène se solidifie en écume blanche ou en une masse semblable à un verre transparent. L'hydrogène solide fond à environ 16° au-dessus du zéro absolu. L'hélium pur change d'état lorqu'il est refroidi au moyen de l'hydrogène solide et sous une pression de 8 atmosphères. Des graines refroidies dans l'hydrogène liquide conservent toute leur propriété de germer. »

— M. A. Baudouin adresse pour le concours du prix Lecomte, un Mémoire intitulé : « L'éther, sa nature, ses vibrations différentes ; chaleur, lumière, électricité ».

— Découverte d'une nouvelle planète à l'Observatoire de Paris. Note de M. J. Mascart.

Une nouvelle planète EP a pu être observée, à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour Ouest), dans la nuit du 26 au 27 août.

— Les Perséides de 1899. Note de M. C. Flammarion.

— Sur les battements des sons donnés par les cordes. Note de M. Maltézos.

NÉCROLOGIE

Robert Wilhelm Bunsen

R. W Bunsen est mort le 16 août dernier à Heidelberg, juste une semaine avant l'un de ses plus remarquables élèves, Sir Edward Frankland.

Il était né le 31 mars 1811 à Göttingen, où son père professait la théologie. Il prit ses grades à l'Université de Göttingen en 1831, et, après avoir passé quelques années à Paris, à Berlin et à Vienne, il succéda en 1836 à Wöhler comme professeur de chimie à l'école polytechnique de Cassel. Deux ans après, il vint à Marbourg ; puis, en 1852, après un court séjourt à Breslau, il prit possession de la chaire de chimie à l'Université d'Heidelberg, où il resta jusqu'en 1889, époque à laquelle il prit sa retraite. Depuis dix années il vivait complètement à l'écart du monde scientifique. Néanmoins il avait conservé toutes ses facultés.

La Société Royale de Londres, qui l'avait élu membre étranger en 1858, lui décerna en 1860 la médaille Copley. Dix-sept ans plus tard, il partagea avec son collaborateur Kirchhoff la première médaille Davy, dont la fondation était toute récente.

Comme élève à l'Université de Göttingen, il avait déjà entrepris des travaux aussi délicats que dangereux sur la série des composés à la fois toxiques et explosifs que forme l'arsenic avec les radicaux organiques (série cacodylique). Ces recherches faillirent lui coûter la vie, et il perdit même un œil à la suite d'un accident de laboratoire.

Nous ne citerons que pour mémoire les travaux qui amenèrent Bunsen à la découverte de la pile et du brûleur à gaz qui portent son nom.

Nous devons encore à Bunsen la séparation de l'yttrium et de l'erbium, la découverte du cœsium et du rubidium. Entre temps, il découvrit, avec Berthold, que l'hydrate ferrique fraîchement précipité constitue le meilleur antidote de l'arsenic.

Parmi ses autres travaux, il faut mentionner ceux qui ont trait à la chimie des gaz du haut-fourneau, et qu'il poursuivit en collaboration avec Lord Playfair ; ses recherches sur l'actinométrie et l'action chimique de la lumière, en collaboration avec Sir Henry Roscoe ; ses études sur les conditions géologiques de l'Islande et sa théorie sur les geysers, qu'il exposa à la suite d'un voyage dans cette île en 1847. Mais la découverte qui place Bunsen au rang des plus grands chimistes de ce siècle est celle de l'analyse spectrale, en collaboration avec Kirchhoff.

L'œuvre de ce grand savant ne saurait être appréciée en quelques lignes. Elle a droit à une étude complète, basée sur l'ensemble d'un grand nombre de publications et de documents encore épars.

Sir Edward Frankland.

Sir Edward Frankland est mort le 9 août dernier, en Norwège, où il se trouvait en voyage d'agrément. L'Angleterre perd en lui un de ses chimistes les plus remarquables, un homme dont le savoir était aussi profond que varié, un expérimentateur sans rival, qui a contribué à élargir le champ de nos connaissances dans presque toutes les branches de la chimie.

Né à Churchtown, près de Lancaster, en 1825, Edward Frankland fit ses premières études à l'école de grammaire de cette ville, puis il étudia la chimie au Musée de géologie pratique et dans les laboratoires de Liebig et Bunsen, à Giessen et à Marburg.

Il avait à peine atteint sa majorité lorsqu'il commença ses recherches personnelles dans le domaine de la chimie pure, et l'on peut dire que ces premiers travaux avaient déjà une importance très grande au point de vue du développement de la théorie chimique. Entrepris en collaboration avec Kolbe, et poursuivis dans les laboratoires de Playfair et de Bunsen, ces travaux furent d'abord surtout analytiques, leur but étant d'isoler et d'identifier les radicaux constitutifs d'un certain nombre de corps organiques. Frankland, toutefois, dirigea bientôt après son attention vers les problèmes de synthèse, vers la structure artificielle des composés organiques, et là ses efforts furent récompensés par l'importante découverte des composés organo-métalliques, résultant de l'union directe d'un radical organique positif avec un métal.

C'est en 1850 qu'il annonça la préparation des composés du zinc avec les radicaux méthyl et éthyl, et qu'il fit prévoir l'existence de vingt autres corps analogues. Ces corps n'ont qu'un intérêt intrinsèque, et leur importance réside surtout dans les déductions théoriques que Frankland tira des considérations relatives à leur constitution. Dans cette voie, il développa la conception d'après laquelle les atomes de zinc, d'étain, etc., n'ont de capacité de fixation que pour un nombre limité d'autres éléments ; et cette hypothèse, qui fut communiquée à la Société royale, en 1852, fut la base de la doctrine de l'atomicité ou de l'équivalence des éléments, doctrine qui a dominé, par la suite, toute la chimie organique.

Ces vues, et bien d'autres qui les suivirent, partagèrent le sort de toute idée nouvelle, c'est-à-dire qu'elles ne furent pas acceptées d'une façon générale ; et si, par la suite, Frankland n'en fut pas toujours reconnu le promoteur, c'est qu'elles furent discutées par d'autres chimistes qui se les approprièrent.

Ce résultat est dû, en partie, à ce que Frankland se tint toujours en dehors des controverses. Il tient aussi à l'aversion que professait ce véritable savant pour toute réclame personnelle.

En chimie appliquée, son premier travail date de 1851, lorsqu'il fut nommé professeur au *Owens College* de Manchester. Ce travail est relatif à la fabrication du gaz à l'eau. Frankland étudia également la composition chimique des gaz dégagés de différentes espèces de houilles, et inventa accidentellement une forme de brûleur à gaz qui, à l'exemple de bien d'autres inventions très anciennes, a été rééditée récemment comme tout à fait nouvelle. En employant deux cheminées concentriques, il utilisait la chaleur perdue de la flamme à élever considérablement la température du gaz et de l'air, et assurait ainsi un éclairage beaucoup plus efficace.

Mais ses recherches les plus importantes dans le domaine de la chimie appliquée ont trait à la question des eaux d'alimentation et des égouts. Lorqu'il succéda, en 1865, à Hofmann comme professeur de chimie au *Royal College of Chemistry* (dépendant de l'Ecole royale des mines), il entreprit de continuer l'analyse mensuelle de l'eau distribuée dans Londres, travail qui avait été commencé, quelques mois auparavant,par son prédécesseur.Ces analyses mensuelles nécessitaient l'adoption d'une nouvelle méthode d analyse,surtout au point de vue des impuretés organiques. Ce n'est qu'au bout de deux années d'un travail continu, poursuivi en collaboration avec H. E. Armstrong, qu'il réalisa une méthode présentant toutes les garanties d'exactitude.

En 1868, il fut nommé membre de la seconde commission chargée d'étudier les impuretés des eaux de rivières, et le gouvernement mit à sa disposition un laboratoire admirablement monté, où il travailla pendant six années consécutives. Il y étudia successivement les qualités chimiques de l'eau d'après les couches géologiques qu'elle traverse et les différentes sources d'où elle peut provenir (lacs, rivières, puits, etc.), la possibilité de purifier l'eau déjà souillée d'impuretés organiques, la propagation des maladies par absorption d'eaux impures, l'influence des eaux dures sur l'organisme, l'infection de l'eau par son passage à travers les conduites, enfin la qualité de l'eau de la Tamise qui est distribuée à Londres. C'est lui qui préconisa la filtration de cette eau sur sable.

Sir Edward Frankland est l'un des rares hommes qui puissent se vanter d'avoir passé une nuit sur l'extrême sommet du Mont-Blanc. C'est en 1859 qu'il fit cette excursion, en compagnie de Tyndall, avec lequel il se livra à quelques expériences très intéressantes. Ils y étudièrent le mode de combustion des bougies de stéarine, et cherchèrent à déterminer si la vitesse de combustion est indépendante de la densité de l'atmosphère. Cette question fut résolue, comme l'on sait, par l'affirmative. Mais, en même temps, Frankland observa que les bougies ne donnaient qu'une faible lumière, ce qui le conduisit à entreprendre une série de recherches sur l'origine de l'éclairement fourni par les flammes. Les résultats de ces expériences le conduisirent à admettre que l'éclairement n'est pas toujours dû aux particules solides en suspension, puisqu'un grand nombre de flammes lumineuses n'en renferment pas. Il montra que les gaz et vapeurs incandescents émettent de la lumière en proportion de leur densité. L'hydrogène, par exemple, donne une flamme éclairante lorsqu'on le brûle sous une pression de 10 à 20 atmosphères. D'autres expériences, faites en collaboration avec Norman Lockyer, lui montrèrent que l'éclat de la lumière et la continuité du spectre ne sont pas des phénomènes particuliers aux solides ou liquides incandescents, mais que le même phénomène est produit par l'ignition de gaz comprimés. La conséquence de cette découverte était que le soleil ne peut pas être constitué par une matière solide ou liquide incandescente, mais que la photosphère tout au moins doit être uniquement formée de gaz ou de vapeurs.

En chimie physiologique, Frankland prit part à une expérience décisive au sujet de la force musculaire. En même temps que Fick et Wislicenus, il proposa de se soumettre à une alimentation non-azotée et de faire l'ascension du Faulhorn, en tenant exactement compte de l'oxydation musculaire maximum par la détermination de la quantité d'azote expulsée de chaque corps, avant, pendant et après l'ascension. De cette expérience il conclut qu'une grande proportion, tout au moins, de la force est développée par l'oxydation de substances non azotées, telles que la graisse.

Frankland a professé successivement au *Owens College*, au *Saint-Bartholomew's Hospital*, à la *Royal Institution*, où il succéda à Faraday, au *Royal College of Science* qu'il quitta en 1885.

La Société Royale, dont il était membre depuis 1853, lui décerna la médaille royale en 1857 et le nomma son secrétaire. A l'étranger, l'Académie des Sciences reconnut ses mérites en le nommant membre correspondant (1866). Il était également membre étranger des Académies de Munich, de Berlin, de Saint-Pétersbourg, d'Upsale, de Washington et de Prague. En 1877, il fut premier président de la *Society of Chemical Industry*.

Sir Edward Frankland fut marié deux fois. Le professeur Percy Frankland, de Birmingham, est le second fils du premier mariage.

Auguste Terreil.

Auguste Terreil était né à Saint-Denis le 9 mai 1828. Il commença sa carrière comme aide naturaliste au Muséum d'Histoire naturelle (1851) et fut nommé chef des travaux chimiques en 1864. Chargé, en 1868, des conférences spéciales faites aux élèves agronomes, il a continué, depuis 1880 jusqu'à sa mort, les leçons de chimie analytique destinées aux élèves du laboratoire de chimie pratique du Muséum.

Vice-secrétaire de la Société chimique depuis 1870, il fut élu vice-président en 1881.

Parmi les nombreux travaux d'Auguste Terreil, nous citerons les principaux :

Dosage du nickel et du manganèse (C. R., 1857). — Etude des caractères de la dissolution de la cellulose dans le réactif ammoniaco-cuprique (C. R., 1859).— Dosage du cuivre par le permanganate de potasse (C. R., 1859). — Emploi du perchlorure de fer dans le traitement des plaies purulentes (C. R., 1859). — Observations sur les générations spontanées (C. R., 1861). — Analyse des eaux de la Mer Morte (C. R , 1867). Action de l'acide sulfurique sur la cellulose (Soc. Chim., 1872). — Faits pour servir à l'histoire de la matière colorante des vins (Soc. Chim., 1885).

Parmi les ouvrages publiés par Auguste Terreil, nous citerons : *Traité pratique des essais au chalumeau* (Savy, 1875). — Trois articles de l'*Encyclopédie chimique* (Appareils et ustensiles employés en chimie. — Emploi des réactifs. — Instruction pour l'analyse) (Dunod, 1882). — Le *guide du chimiste*, en collaboration avec Fremy (Masson, 1885).

Pasquale Freda.

Les stations agricoles d'Italie viennent d'éprouver une perte irréparable en la personne du professeur docteur Chevalier Pasquale Freda, décédé le 4 juin, après une longue et cruelle maladie, supportée avec une rare énergie.

Né à Prata, dans la province d'Avellino, le 11 avril 1856, il avait obtenu, au mois de septembre 1873, après s'être livré à l'étude des sciences agricoles, le diplôme d'agronome et d'arpenteur, et au mois d'août 1876, il fut proclamé lauréat ès sciences-agricoles par l'Ecole supérieure d'agriculture de Portici : en 1878, il avait conquis le diplôme lui conférant le droit d'enseigner la chimie agricole.

L'année suivante, il a été nommé professeur de Chimie à l'Institut royal de technologie de Mantoue, fonction qu'il n'avait occupée que deux mois, ayant été appelé, dès le mois de janvier 1887, au poste d'inspecteur d'agriculture et de l'enseignement agricole. En cette qualité, il s'est occupé des questions relatives au phylloxéra, auxquelles il avait consacré toute son activité.

Au mois de juillet 1884, il fut appelé, tout en conservant ses fonctions d'inspecteur, à la direction de la station royale de Chimie agricole de Rome, et il a été définitivement nommé à cette place, par décret du 11 avril 1886.

Sur la proposition du ministre de l'instruction publique, il avait été chargé de l'enseignement de la chimie agricole à l'Université royale de Rome.

Il a été président de la deuxième section de la Société des agriculteurs italiens, vice-président de la Société pour favoriser le bien public de Rome, membre du conseil supérieur des mines, du conseil sanitaire provincial de Rome, de la commission centrale de surveillance des sociétés coopératives des agriculteurs de l'Agro romano et de la commission administrative de l'Ecole royale d'œnologie d'Avellino.

Parmi ses principales publications, il convient de citer les suivantes : Sur la formation de la chlorophylle à l'obscurité ; sur la nature glucosidique du tannin de la noix de galle ; sur le soi-disant acide tannique artificiel ; sur la préparation de l'acide digallique ; sur la formation du nitrate ammonique ; sur les expériences de diffusion du sulfure de carbone en vue de son emploi pour la destruction du phylloxéra ; sur les expériences d'amendement du froment dans l'espace de dix ans ; sur l'importance des immondices de la ville de Rome.

Il avait toujours activement travaillé à l'amélioration du fonctionnement des stations agricoles, et c'est à lui que l'on doit, pour la plus grande part, le développement des champs d'expérience, parmi lesquels ceux de Sant'Alessio et de Vigna Murata ne le cèdent en rien, sous tous les rapports, au fameux champ de Rothamsted. C'est à cette œuvre qu'il avait consacré les dernières années de sa vie, ne ménageant ni ses peines, ni ses fatigues.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIIe — IIe PARTIE

Livraison 695 — NOVEMBRE — Année 1899

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA TEINTURE

Par **M. A. Wahl.**

Depuis la découverte des colorants substantifs, la teinture du coton est devenue une opération aussi simple que la teinture des fibres animales. Il suffit de plonger le coton ou la laine pendant un certain temps dans une solution étendue d'une matière colorante appropriée, de préférence à chaud et en présence de certains sels, pour qu'en les retirant ils soient teints, c'est-à-dire que la matière colorante qu'ils ont fixée ne disparaisse pas par un lavage à l'eau. Rien ne peut être plus simple.

Cependant, si l'on vient à se demander ce qui peut bien se passer lorsqu'on plonge ces fibres dans le bain de teinture, par quel mécanisme ces fibres retiennent la matière colorante, en un mot si l'on se demande quelle est la *cause* du phénomène de la teinture, on se pose peut-être sans le savoir une question singulièrement difficile. Bien des chercheurs se sont efforcés de trouver une explication rationnelle du phénomène, mais toutefois sans y réussir complètement ; et, même à l'heure qu'il est, bien des points restent encore obscurs. Les travaux qui ont été publiés sur cette question, se trouvant disséminés un peu partout dans la littérature chimique, j'ai pensé qu'il serait peut-être intéressant de les rassembler ici dans leur ordre chronologique.

Dans la teinture des fibres en général, il y a deux cas à considérer : 1° le cas où la matière colorante est directement absorbée par la fibre, et qu'on désigne sous le nom de *teinture substantive,* et 2° le cas où la matière colorante est produite sur la fibre, c'est le cas de la *teinture adjective* (par exemple, le noir d'aniline, les azoïques du genre rouge de para-nitraniline, les laques, l'indigo, les cas où l'on emploie un mordant, etc.).

Il est clair que, dans le second cas, on n'a pas affaire réellement à une teinture, puisque la fibre elle-même n'intervient pas. Aussi ce sont les teintures substantives qui seules sont prises en considération.

La manière dont les matières colorantes substantives se fixent sur la fibre a été envisagée par les uns comme une véritable combinaison chimique : c'est la *théorie chimique* proposée par Knecht, tandis que d'autres ne veulent voir dans la teinture qu'une simple adhérence mécanique du colorant à la fibre : c'est la *théorie mécanique.*

Cette dernière est la plus ancienne, et a déjà été proposée au siècle dernier par Hellot et Le Prieur d'Alpiguy [1].

La théorie chimique s'adapte d'une façon remarquable dans beaucoup de cas de teinture de fibres animales, tandis que généralement elle ne convient pas pour expliquer la teinture substantive des fibres végétales ; dans ce dernier cas c'est l'hypothèse mécanique qui prédomine. Les mesures calorimétriques de Léo Vignon ont du reste montré que les fibres animales (laine et soie) possèdent des caractères à la fois acides et basiques nettement prononcés, tandis que la cellulose se comporte comme une substance assez indifférente et devant par conséquent n'entrer que difficilement en réaction. On est donc amené à considérer deux cas dans la teinture substantive, soit qu'il s'agisse des fibres animales ou des fibres végétales.

Il est des cas où cette distinction ne semble pas justifiée, car on connaît des matières colorantes en assez grand nombre qui sont capables de teindre en un seul bain les tissus mi-laine (laine et coton) en nuance tout à fait uniforme. Quoi qu'il en soit, nous diviserons la teinture substantive en deux chapitres.

(1) Knecht, Rawson et Lœwenthal. — *Manual of Dyeing*, p. 6.

1° Teinture des fibres animales (laine et soie).
2° Teinture des fibres végétales (coton, etc.).

Mais avant d'entrer plus en détail dans l'étude de chacune de ces questions, il faut citer l'hypothèse proposée par O. N. Witt en 1890 [1] et qui devait offrir une explication générale de la teinture, soit des fibres végétales, soit des fibres animales ; c'est la théorie de la *dissolution*.

Witt considère le phénomène de la teinture comme une dissolution solide de la matière colorante dans la substance de la fibre de quelque nature qu'elle soit. Ceci serait analogue à la dissolution des oxydes métalliques dans les silicates pour former les verres colorés. Voici les considérations qui l'ont amené à formuler sa théorie. D'abord il n'a pas trouvé dans les hypothèses mécanique et chimique une explication suffisante des faits. Dans la théorie mécanique on admet que les molécules de la matière colorante quittent le bain de teinture où elles se trouvaient dissoutes pour aller se juxtaposer entre les molécules de la matière constituant la fibre ; or, on est amené à se demander d'où vient l'énergie nécessaire à la production de ce déplacement ?

D'autre part, les cas où la combinaison chimique entre la fibre et la matière colorante a été démontrée ne sont que des exemples isolés. Il est vrai que, d'après les expériences de Knecht [2], il résulte que la laine donne naissance par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu à une substance désignée sous le nom d'acide *lanuginique* qui a la propriété de jouer le rôle de mordant, c'est-à-dire de former avec les matières colorantes des laques colorées insolubles. De sorte que la teinture substantive de la laine ne pourrait être autre chose qu'une teinture adjective où l'acide lanuginique agirait comme mordant. Mais ceci encore n'est qu'un cas particulier à la teinture de la laine, et l'explication ne convient, ni pour la teinture de la soie, ni pour celle du coton qui toutes deux sont des substances qui ne sont pas décomposées facilement. Une expérience très simple permet d'illustrer un cas où la théorie chimique est insuffisante.

Si l'on prend un écheveau de soie teint avec de la fuchsine, on peut plonger cet écheveau dans une solution de savon assez concentrée sans qu'il perde de son colorant ; c'est donc une raison pour considérer la combinaison soie-fuchsine comme un composé stable. Mais si l'on vient à plonger l'écheveau dans de l'alcool absolu, il perd immédiatement toute sa matière colorante qui se dissout dans l'alcool ; on pourrait en conclure que la combinaison soie-fuchsine a été détruite par l'alcool qui posséderait, outre son pouvoir dissolvant pour la fuchsine, une affinité inconnue pour celle-ci. Cependant ceci est inadmissible, car si l'on ajoute un peu d'eau à l'alcool coloré où se trouve la soie, on remarque une action inverse qui se manifeste : la matière colorante se fixe de nouveau sur la soie. Un fait analogue s'observe si l'on considère le cas de la teinture avec un colorant qui n'épuise pas le bain : une partie du colorant se fixe sur la fibre, une autre partie reste dans le bain. Si l'on sort la fibre teinte et si on la remplace par de la nouvelle, il y aura de nouveau partage de la matière colorante entre le bain et la fibre, et ainsi de suite, sans qu'il soit possible d'enlever au bain la totalité de sa matière colorante. La théorie chimique considère la teinture comme la formation d'une combinaison insoluble du colorant avec la fibre, une sorte de précipitation ; or, dans l'exemple précédent, on voit qu'il est impossible d'avoir une précipitation complète même avec un grand excès de précipitant. Il ne saurait ici être question d'une précipitation partielle telle qu'on est habitué à la rencontrer en chimie, car ce cas ne se présente que lorsque le précipité qui se forme est soluble jusqu'à un certain point dans le milieu où se fait la précipitation ; or, la fibre colorée est insoluble. Tous ces phénomènes peuvent s'expliquer si l'on assimile la teinture à une dissolution de la matière colorante dans la fibre. Cette interprétation est différente de la théorie mécanique, car d'après Witt les nuances obtenues sur fibre avec les matières colorantes, comme par exemple le violet méthyle, la fuchsine, etc., possèdent la couleur des solutions et non des matières colorantes solides comme on devrait s'y attendre s'il y avait simple juxtaposition des molécules du colorant et des molécules de la fibre. De plus, la théorie mécanique n'explique en aucune façon pourquoi toutes les matières colorantes ne sont pas substantives. L'explication donnée par Witt n'est pas que les colorants adjectifs sont insolubles dans la fibre, il croit au contraire que toutes les matières colorantes sont solubles dans toutes les fibres ; seulement ce qu'il fait intervenir c'est en quelque sorte le coefficient de partage entre la substance de la fibre et l'eau du bain de teinture. En un mot, ce qui se passe dans la teinture est analogue à ce qui a lieu lorsqu'on extrait une substance de sa solution aqueuse au moyen d'éther ou d'un autre dissolvant.

Donc, dans la teinture substantive, la nature chimique de la fibre n'intervient pas, c'est seulement son plus ou moins grand pouvoir dissolvant pour les matières colorantes. C'est la fibroïne (substance de la soie) qui a le plus d'affinité pour les matières colorantes, parce qu'elle les dissout plus facilement que ne le fait l'eau ; puis vient la kératine (substance de la laine) et enfin la cellulose qui ne dissout que certaines matières colorantes plus facilement que l'eau. C'est

(1) Witt. — *Färber Zeitung*, 1890, p. 1.
(2) *Ber.*, 1888, p. 2804.

ainsi que se trouverait expliquée l'addition de sel au bain de teinture dans le cas de la teinture du coton avec les colorants substantifs (ceux du stilbène par exemple) : elle a pour but de diminuer la solubilité du colorant dans le bain.

Une autre question se pose : pourquoi certains colorants se dissoudraient-ils dans la fibre avec une couleur différente que dans l'eau ? Par exemple, le rouge Congo se dissout dans l'eau en orangé-rouge et teint le coton en rouge écarlate. Witt fait remarquer que ce fait n'est pas extraordinaire. L'on connait de nombreuses analogies : par exemple une solution aqueuse jaune-brun d'iode abandonne l'iode lorsqu'on l'extrait au chloroforme en donnant une solution violette ; de même les solutions éthérées d'acide perchromique sont bleues, etc., quoique jusqu'ici l'on ne connaisse pas la cause de ces diverses colorations.

Enfin, comme le fait du reste remarquer Witt, ceci n'est qu'une hypothèse qui ne doit avoir d'autre but que de fournir l'explication de faits jusqu'ici obscurs et de les relier entre eux, et peut-être d'aider à en découvrir de nouveaux. C'est dans ce but qu'il livre ces considérations à la critique.

Nous verrons dans la suite que les critiques ne se sont pas fait attendre, sans toutefois enlever son mérite à l'auteur de cette ingénieuse théorie.

Teinture de la laine. — Ainsi que je le disais plus haut, c'est dans la teinture de la laine que la théorie purement chimique a trouvé de nombreuses vérifications ; il n'est donc pas superflu de jeter d'abord un coup d'œil sur les connaissances que l'on possède actuellement sur la constitution de la matière qui forme la fibre de laine.

La substance de la fibre de laine a reçu le nom de kératine. Knecht (1) a montré que, par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, la laine donne naissance à une substance qu'il a appelée acide lanuginique, et qui est un acide amidé.

La laine est capable de se teindre avec des colorants, soit acides, soit basiques : s'il y a combinaison chimique, il faudrait donc considérer la laine comme possédant à la fois des propriétés acides et basiques. Ceci s'est trouvé confirmé par les expériences calorimétriques de Léo Vignon (2) qui conclut que la laine et la soie doivent être des acides amidés.

La présence de groupes carboxyliques dans la soie avait été signalée par Schützenberger et Bourgeois, qui étudièrent les produits de décomposition de la soie lorsqu'elle est traitée par de l'hydrate de baryte.

Enfin P. Richards (3) parvint à diazoter la laine et la soie sous l'influence d'acide nitreux et à les combiner ensuite avec des phénols en solution alcaline, d'où il résulte une coloration jaune ; ce fait prouverait la présence de groupes amidés. Les expériences de Richards, qui avaient été mises en doute, furent reprises et confirmées par Bentz et Farrell (4) ; d'après ces auteurs, la quantité d'azote diazotable ne serait que 1,0 à 1,2 % de l'azote total.

Il est intéressant de rappeler ici que, dans la formule de l'albumine, qui présente de très grandes analogies avec la laine au point de vue chimique, Schützenberger n'admet pas de groupes AzH^2 libres (5) et que cette manière de voir est partagée par Prudhomme, ce dernier se basant sur le fait que la laine ne réagit pas avec l'aldéhyde formique et l'acide sulfureux comme semblent le faire tous les composés amidés. L'action de l'acide nitreux pourrait donc donner naissance non pas à un diazoïque, mais à une nitrosamine (6), et l'on devrait avoir, au lieu de groupes AzH^2 libres, des groupes tels que ceux-ci :

$$\underbrace{— Az — C^xH^y — CO}, \quad \text{ou} \quad — AzH — C^xH^y — COOH.$$

Les premiers exemples de combinaison entre la fibre et la matière colorante furent trouvés par Knecht (7). Il montra que si l'on teint de la laine dans une solution neutre de fuchsine, la base seule se fixe sur la fibre. Le bain épuisé conserve sa neutralité, et l'on y trouve la totalité de l'acide chlorhydrique renfermé dans la matière colorante, à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. La chrysoïdine et le violet cristallisé se comportent d'une façon identique, et les mêmes expériences répétées avec de la soie ont conduit aux mêmes conclusions. Si l'on rapproche ces résultats du fait que la laine et la soie se teignent en rouge dans une solution incolore de rosaniline, il semble résulter que, dans ces cas au moins, la teinture puisse être envisagée comme une combinaison chimique où la fibre joue le rôle d'un acide.

D'autre part, certains acides sulfoniques de colorants amido-azoïques possèdent une couleur différente de celles de leurs sels alcalins : c'est ainsi que les solutions de l'acide amidoazobenzol

(1) Knecht. — *Ber.* 21, p. 2804.
(2) *Comptes Rendus*, CXII, p. 623,
(3) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1888. *Moniteur Scientifique*, 1888, p. 1379.
(4) *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p, 406.
(5) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, p. 467. — (6) *Loc. cit.*, p. 471.
(7) *Ber.*, 21, 1557.

sulfonique sont colorées en rouge, tandis que les solutions du sel de sodium ou de potassium de cet acide sont jaunes. Si l'on teint de la laine ou de la soie dans une solution rouge de l'acide libre, ces fibres se teignent en jaune, c'est-à-dire avec la couleur des sels. Dans ce cas la laine a joué le rôle d'une base (1).

Enfin Knecht (2) a montré, de plus, que la laine teinte dans les mêmes conditions avec deux matières colorantes différentes en absorbe des quantités équi-moléculaires. Par exemple, de la laine teinte dans des conditions identiques avec du jaune de naphtol et de l'acide picrique a absorbé 73.3 parties de la première et 20.8 de la seconde, alors que la quantité correspondante calculée pour la seconde aurait été 20.6.

D'autres faits à l'appui de la théorie chimique ont été apportés par C. O. Weber (3). Si l'on admet que la teinture n'est qu'une combinaison chimique, on pourra envisager la fibre teinte comme une espèce de sel où cette dernière joue tantôt le rôle d'acide et tantôt le rôle de base. En représentant la kératine par le schéma $X{<}^{-AzH^2}_{-COOH}$ d'un acide amidé, on pourra formuler la laine teinte en naphtol orange par :

$$X{<}^{-AzH^3-O-SO^2-C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^6-OH.}_{-COOH}$$

et la laine teinte en fuchsine par :

$$X{<}^{-CO-O-H^2Az=C^6H^4=C{<}^{C^6H^4-AzH^2}_{C^6H^4-AzH^2}.}_{-AzH^2}$$

Dans le premier cas, la laine teinte en naphtol orange conserve encore un groupe acide COOH ; elle devrait donc encore pouvoir se combiner à une matière colorante basique.

C'est en effet ce qui a lieu. Si deux écheveaux de laine, l'un blanc et l'autre teint en naphtol orange, sont teints ensuite dans des bains de fuchsine de même concentration, on constate que la quantité de fuchsine absorbée dans les deux cas est la même. On pourrait faire deux objections : 1° On pourrait dire que la base de la fuchsine ne s'est pas combinée à COOH de la laine mais au groupe SO^3H du ponceau. Pour cela il faudrait qu'il y ait eu rupture entre la liaison de AzH^2 de la laine et SO^3H du colorant, et la laine serait maintenant teinte avec une laque ponceau-fuchsine. Or, ces laques sont solubles dans l'alcool ; mais si l'on traite la fibre teinte par de l'alcool, elle n'abandonne qu'un peu de fuchsine et pas de ponceau. 2° On pourrait dire avec Witt que les deux colorants se trouvent à l'état de solution solide dans la fibre ; mais ceci serait une raison de plus pour qu'il y ait formation de la laque fuchsine-ponceau qui devrait être soluble dans l'alcool.

Pour ce qui concerne les acides sulfoniques des colorants basiques, ils peuvent former des laques, soit par leur groupe AzH^2 ou SO^3H. Par exemple, le vert acide donne une laque de baryum peu colorée et terne, mais qui, traitée ensuite par du tannin, devient plus vive, plus brillante et plus solide à la lumière (4). Si l'on vient à teindre de la laine avec un de ces colorants, puis qu'on traite par du tannin, il n'y a rien de changé, pas plus que si l'on traite par du chlorure de baryum. Tout se passe donc comme si les groupes SO^3H et AzH^2 de la matière colorante n'étaient pas libres comme ils devraient l'être s'il y avait solution solide ; ils doivent donc être combinés à la substance de la fibre, et on peut schématiser une telle teinture par la formule :

$$\begin{array}{l} X{<}^{-AzH^3-O-SO^2-C^6H^4-CH^2-Az-CH^3}_{-CO\diagdown} \\ \qquad\qquad O \diagdown \qquad\qquad\qquad\qquad | \ C^6H^4 \\ \qquad\qquad\quad Az = C^6H^4 = C - C^6H^4 - Az(CH^3)^2. \\ \qquad\qquad CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

Enfin Weber (5) fait remarquer que les colorants basiques sulfonés possèdent une certaine affinité pour le coton tanné, et que cette affinité est directement proportionnelle à la basicité et inversement proportionnelle à l'acidité de la couleur sulfonée ; de plus, ces teintures sont peu résistantes au savon, car il n'y a combinaison du groupe amidé du colorant qu'avec le groupe

(1) NIETZKI. — *Die künstliche organische Farbstoffe*, p. 4.
(2) *Manual of Dyeing*, p. 8.
(3) C O. WEBER. — *Farberzeitung*, 93/94, p. 161.
(4) C. O. WEBER. — *Färber Zeitung*, 93/94, p. 65.
(5) — *Färber Zeitung*, 93[94, p. 184.

COOH du tannin. Vignon a montré que l'on peut introduire des groupes basiques AzH^2 dans la cellulose, et cette amidocellulose se teint avec les couleurs acides comme le fait la laine. On peut prévoir de même que si l'on introduit dans la cellulose des groupes acides, celle-ci devrait avoir de l'affinité pour les matières colorantes basiques, et en effet l'oxycellulose possède une plus grande affinité que la cellulose ordinaire pour les colorants basiques.

Tous ces faits semblent donc indiquer que la teinture des fibres animales est une combinaison chimique. Mais, comme nous allons le voir, les expériences de Knecht ont été modifiées par Georgievics d'une façon telle qu'elles perdent de leur force décisive en faveur de la théorie chimique [1]. Georgievics s'est livré à une étude critique à la fois de la théorie de Witt et de celle de Knecht et en examine en détail les points faibles.

D'abord il répète les expériences de Knecht et les confirme, puis il est amené à considérer l'action de corps chimiquement indifférents sur les solutions de matières colorantes. Il place des morceaux de porcelaine poreuse ou des perles de verre dans des solutions de fuchsine, chrysoïdine et de violet cristallisé, puis au bout d'un certain temps il les retire ; ces substances sont colorées et en les lavant à l'eau froide d'abord, puis avec de l'eau bouillante, il trouve que tout l'acide chlorhydrique est resté dans le bain et que les eaux de lavage n'en contiennent pas trace.

C'est-là un phénomène analogue à celui constaté par Knecht dans la teinture de la laine et de la soie, avec cette différence qu'ici il ne saurait être question de combinaison saline entre la base du colorant et une substance indifférente comme le verre ; il faut donc, puisque le verre est incapable de décomposer le chlorhydrate coloré, que cette décomposition s'effectue toute seule au sein de la solution, c'est-à-dire qu'il y ait dissociation.

Mais alors une question se pose : De quoi se compose la substance qui produit la coloration rouge, puisqu'il ne peut exister de combinaison saline et que ce n'est pas du chlorhydrate ? Après s'être assuré que l'acide carbonique de l'air ne joue aucun rôle, l'auteur fut amené à considérer deux modifications de la base de la fuchsine, l'une colorée et l'autre incolore. La rosaniline incolore serait le carbinol.

$$OH - C \equiv (C^6H^4AzH^2)^3$$

et la base colorée aurait la constitution d'une base ammonium.

$$\underset{OH}{\overset{}{AzH^2}} - C^6H^4 - C = (C^6H^4AzH^2)^2$$

C'est cette dernière qui se trouverait dans les solutions aqueuses dissociées des sels, et elle s'obtiendrait, d'après Georgievics, en décomposant une solution froide et concentrée de fuchsine avec un léger excès de soude caustique.

Il est bon de remarquer dès à présent que ce fait a été contesté par Hugo Weil [2]. La base ammonium, lorsqu'elle est chauffée avec un alcali, se transforme en la base carbinol qui est incolore, mais qui redevient colorée en la lavant à l'eau. Georgievics admet par suite que la base incolore n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali, et il donne du fait que la laine ou la soie se teignent en rouge dans une solution alcaline aqueuse de rosaniline incolore, l'explication suivante : l'alcali et la base ne sont pas absorbés par la fibre dans les mêmes proportions, de sorte que la base subit sur la fibre la transpositiou moléculaire du carbinol en base ammonium.

Le fait que les solutions d'acide amidoazobenzolsulfonique sont rouges et teignent la laine en jaune, et qui fut considéré par Nietzki comme une preuve de la formation d'un sel (voir plus haut) est aussi examiné.

Georgievics fait d'abord remarquer que les solutions diluées d'acide amidoazobenzolsufonique sont jaunes, ce qui ne semblait pas être connu jusque-là, tandis que les solutions concentrées sont rouges ; que, de plus, en teignant de la laine en une solution concentrée de cet acide, elle se colore en rouge. Les teintures, en les lavant à l'eau bouillante, perdent presque la totalité de leur colorant qui forme une dissolution *jaune* ; or, dans cette dissolution, on ne saurait admettre qu'il existe une combinaison saline de la fibre avec l'acide amidoazobenzolsulfonique.

Nous avons vu que la théorie chimique s'était trouvée fortifiée par les expériences de Knecht, qui montra que diverses matières colorantes se fixent sur la laine suivant le rapport de leurs poids moléculaires.

Ces résultats furent rejetées par von Perger [3], qui malheureusement ne put les confirmer. C'est ainsi que l'argument qui semblait certainement le plus décisif en faveur de la théorie chimique devient tout au moins douteux.

---

(1) *Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums Wien* (*Färber Zeitung*, 94/95, p. 9, 119, 188.
(2) Voir H. Weil. — *Berichte*, 29, 1541 et 2677.
(3) *Färbér Zeitung*, 1890/91, p. 370.

Les arguments en faveur de la théorie de Witt ne sont d'ailleurs pas moins sujets à la critique. Georgievics examine les trois points principaux sur lesquels cette théorie est basée.

1° Les teintures de laine et de soie avec la fuchsine, le violet méthyle, etc., ne possèdent pas la couleur du produit solide, mais bien celle des solutions.

2° La soie teinte avec la rhodamine, l'éosine, etc., est fluorescente comme les solutions.

3° La teinture ressemble à l'extraction d'une solution aqueuse par une substance dont le pouvoir dissolvant pour le corps dissous est plus grand que celui de l'eau.

D'abord la fuchsine, le violet méthyle, etc., ne sont pas verts. Lorsqu'on les pulvérise entre deux plaques de verre dépoli, ils apparaissent avec la couleur de leurs solutions, c'est-à-dire que la fuchsine finement divisée est rouge comme ses solutions et comme les teintures obtenues avec elle, de même le violet méthyle finement divisé est violet, etc. Ceci ne doit pas vouloir dire que l'on a affaire à une solution solide de ces colorants dans la fibre, mais simplement qu'elle se trouve finement divisée sur la fibre. D'autre part, il est possible, en teignant la laine dans une solution très concentrée de fuchsine, d'avoir une teinture qui possède le reflet métallique du produit solide.

Quant à la fluorescence de la soie teinte avec de la rhodamine, de l'éosine, etc., si elle devait prouver qu'il y a dissolution de ces matières colorantes, l'explication ne saurait convenir aux teintures de la laine qui ne sont pas fluorescentes.

La soie qui, par un effet mécanique, a été dépourvue de son brillant, donne des teintures qui ne sont plus fluorescentes. Le jute, avant qu'il soit filé, possède, lorsqu'il est teint en fluorescéine, une certaine fluorescence qui disparaît lorsque la fibre est filée ; de même certaines laines d'angora brillantes donnent des teintures fluorescentes, et d'autres qui n'ont pas de brillant donnent des teintures qui ne fluorescent pas. La propriété de fournir des teintures fluorescentes ne dépend donc pas de la matière colorante ou de la manière dont elle est fixée, mais elle dépend de l'état de la fibre teinte.

Enfin, l'on sait que généralement la teinture s'effectue à chaud, les fibres n'ayant que très peu d'affinité pour les matières colorantes à froid. D'après Witt, cela veut dire que la laine possède à chaud un bien plus grand pouvoir dissolvant pour les matières colorantes que l'eau à cette température. A la température ordinaire, c'est l'inverse qui doit avoir lieu, c'est-à-dire que c'est l'eau qui devrait avoir un plus grand pouvoir dissolvant. Donc, si l'on traite de la laine qui a été teinte à chaud par de l'eau froide, elle doit, si la théorie de Witt est exacte, abandonner son colorant à l'eau ; mais chacun sait que ce n'est pas le cas.

Reste maintenant à examiner la théorie mécanique. Les expériences de Georgievics, dans lesquelles les perles de verre et les morceaux de porcelaine se trouvaient teints, sont des phénomènes d'adhérence et viennent à l'appui de la théorie mécanique. Les exemples sont d'ailleurs assez nombreux. Ainsi on peut mordancer du sulfate de baryte avec du tannin, puis le teindre en fuchsine, en nuance à peu près aussi solide que sur coton tanné.

Un autre fait très singulier, c'est que généralement les fibres absorbent relativement plus de matière colorante lorsqu'on les teint en solution très étendue que lorsque la teinture se fait en solution concentrée, et ces petites quantités de colorant absorbées se trouvent fixées d'une manière bien plus énergique que si la fibre en avait absorbé plus, de sorte qu'il est impossible d'enlever à la fibre la totalité de la matière colorante, même par lavages répétés.

Cette affinité considérable que la fibre possède pour de petites quantités de matières colorantes serait due, d'après Georgievics, à l'adhérence pure et simple. A côté de l'adhérence il faut faire intervenir une autre force que ni la théorie chimique, ni la théorie de Witt ne prennent en considération : c'est la capillarité. C'est la capillarité qui provoquerait les molécules à se déplacer du bain de teinture pour venir se fixer sur la fibre (1). Or, l'adhérence et la capillarité sont considérées comme des phénomènes physiques, quoique suivant la nature chimique des corps elles se manifestent d'une façon différente. Par exemple, les alcalis mouillent le verre et y adhèrent fortement, les acides y adhèrent moins, et le mercure n'y adhère pas du tout ; et malgré cela, dans l'explication de ces différences, on ne tient pas compte de leur nature chimique. Toutes ces considérations, ainsi que l'étude quantitative du coefficient de partage, décident Georgievics à se prononcer pour la théorie mécanique, et à considérer la teinture comme une action de surface qu'il désigne sous le nom *d'absorption*, par analogie avec le phénomène ainsi dénommé par Dubois-Raymond et qui consiste dans l'absorption de gaz par des solides tels que le charbon.

Dans ce mémoire, il a été question de deux modifications de la rosaniline : l'une colorée (base ammonium) et l'autre incolore (carbinol) ; l'existence de ces deux isomères a été contestée par Hugo Weil d'une part, et par R. Gnehm de l'autre.

H. Weil (2) a montré que le précipité rouge obtenu par Georgievics en décomposant une solution concentrée et froide de fuchsine par de la soude caustique était un mélange de rosaniline

(1) Ce que Witt appelle *auffallender Platzwechsel.*
(2) *Ber.*, 29, 1541 et 2877.

et de fuchsine inaltérée mécaniquement entraîné. De son côté R. Gnehm [1] aborde la question d'une manière différente. Si la rosaniline existe sous la modification colorée, dans les solutions de fuchsine, et si c'est cette même base colorée qui teint la soie plongée dans une dissolution de rosaniline ou de fuchsine décolorée, il devrait y avoir identité entre les teintures de soie obtenues *a*) avec de la fuchsine ; *b*) avec de la rosaniline ; *c*) avec une solution ammoniacale de fuchsine. L'expérience prouve au contraire qu'il y a une différence des plus marquées, comme l'indique le tableau suivant :

a) Fuchsine		*b)* Rosaniline	*c)* Fuchsine ammoniacale
La teinture est faite dans les mêmes conditions. Après lavage ou extrait à l'alcool dans un Soxhlet.	12 heures d'extraction. Une partie seulement de la matière colorante est enlevée. La soie est fortement colorée en rouge.	10 heures d'extraction. Après 3 heures, la plus grande partie du colorent est enlevée. La soie est presque blanche.	10 heures d'extraction. Après 3 heures, la plus grande partie du colorant est enlevée. La soie est presque blanche.

Les mêmes expériences furent répétées avec des perles de verre et conduisirent au même résultat. Donc les teintures obtenues dans ces trois cas ne sont pas identiques, comme le faisait prévoir l'hypothèse de Georgievics. Mais il devrait également y avoir identité si la théorie chimique était exacte, car dans les trois cas le sel fuchsine-fibre doit être le même. La conclusion naturelle, c'est qu'aucune des explications fournies jusqu'ici ne convient, et que par conséquent il faut chercher autre chose. Cette étude fut reprise et étendue par Gnehm et Rötheli [2], qui remarquèrent aussi le fait déjà signalé par Georgievics, qu'il ést impossible d'enlever toute la matière colorante à la fibre, même en poursuivant l'extraction à l'alcool pendant *plusieurs semaines*. Cependant si la matière colorante était soit simplement dissoute dans la fibre, soit fixée par adhérence on devrait pouvoir l'enlever complètement. On est donc conduit à supposer que ce résidu est fixé à l'état de combinaison chimique. Trois écheveaux de soie furent teints en nuance d'égale intensité, le premier en bain concentré pendant dix minutes, le second pendant une demi-heure en bain dilué et le troisième pendant deux heures en bain très dilué. Il est légitime d'admettre que plus le contact entre la soie et la matière colorante aura été prolongé, plus les chances de former une combinaison auront été grandes. En effet, en soumettant les écheveaux à l'extraction, on remarque que l'écheveau teint dans le bain le plus dilué laisse le résidu le plus intense. Quoique diverses conditions, telles que l'humidité contenue dans la soie, la nature du liquide avec lequel on fait l'extraction, puissent influer sur les résultats, on constate toujours nettement : 1° que les teintures obtenues avec le sel ou la base de la matière colorante ne sont pas identiques ; 2° qu'après l'extraction il reste toujours un résidu, et 3° que l'intensité de ce résidu dépend de la durée du contact de la fibre avec le bain de teinture. Il était aussi intéressant de voir si la fuchsine qui se trouve sur un échantillon de soie teinte réagit comme un sel ou comme la base. Comme réaction différentielle les auteurs choisirent l'alkylation de la base, de sels d'acides faibles et de l'écheveau teint.

Un écheveau de soie teinte en fuchsine fut traité à froid par de l'iodure de méthyle en solution alcoolique. Comme termes de comparaison, le chlorhydrate, le stéarate et l'amidostéarate de rosaniline, et aussi la base libre furent traités de la même façon. Après un certain temps, ni la soie ni les sels n'ont subi de changement, tandis que la base a pris une nuance bleu pur. D'après cela, la fuchsine qui est fixée sur la soie y est à l'état de sel, au moins en partie.

La combinaison entre la fibre et la base d'une matière colorante fut aussi constatée par les auteurs, qui employèrent comme sels colorants ceux d'acides organiques à poids moléculaires élevés, comme l'acide stéarique, palmitique, etc. Dans ces cas l'acide gras reste quantitativement dans le bain. Un fait qui est très important, c'est que, dans la teinture avec un sel d'un colorant acide et d'une base organique, comme par exemple le sel de benzidine du jaune de naphtol, la benzidine se retrouve quantitativement dans le bain de teinture. Ainsi de la soie fut teinte avec 0,2 gr. du sel de benzidine jaune de naphtol ; la benzidine restée dans le bain fut trouvée égale à 0,0454 gr. (calculée, 0,0448).

Les auteurs se sont encore efforcés de montrer qu'il existe des sels de bases de matières colorantes avec des acides organiques faibles, et aussi des sels d'acides de matières colorantes avec des bases faibles.

Ils ont préparé toute une série de ces intéressantes combinaisons, qui sont des composés bien définis, par exemple les palmitates d'auramine, de rosaniline, de bleu de nuit, de violet cristallisé, de bleu Victoria, les stéarates d'auramine, de tétraméthyldiamidobenzophénone, etc. Afin d'avoir une analogie aussi complète que possible entre la fibre et les acides employés, ils

(1) *Färber Zeitung*, 94/95, p. 361.
(2) *Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1898, p. 483.

ont préparé des sels d'acides amidés, tels que l'amido-acétate de rosaniline, le sel de tyrosine, d'acide amidostéarique, amidopalmitique, etc., les sels de jaune de naphtol avec l'aniline, la benzidine, l'acide amidopalmitique, etc.

L'existence de ces sels montre que l'idée de supposer qu'il peut aussi dans la teinture se former des combinaisons entre les colorants acides ou basiques et la fibre animale (qui est un acide amidé) n'a rien d'extraordinaire. Mais, lors de la teinture, la combinaison chimique n'est pas le seul phénomène qui se passe ; les forces capillaires et l'adhérence interviennent aussi, et suivant les cas c'est la combinaison ou l'adhérence mécanique qui joue le principal rôle. Enfin, une autre conclusion importante, c'est que le processus de la teinture des fibres animales est différent de celui de la teinture des fibres végétales, comme nous le verrons plus loin Une des principales objections faites à la théorie chimique, c'est que les matières colorantes semblent se fixer sur les fibres dans des proportions absolument variables, et ce serait là une contradiction avec la loi fondamentale des combinaisons chimiques. Mais, comme le fait justement remarquer Rosenstiehl (¹), si l'on considère une pièce d'argent qui a été exposée dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, la couche noire très mince de sulfure d'argent qui s'est formée est évidemment une combinaison chimique bien définie, qui, de plus, se trouve fixée très énergiquement à la surface par simple adhérence mécanique. Comme on le voit, il y a là une très grande analogie entre ce cas et celui de la teinture d'une fibre, surtout si l'on admet l'explication de Gnehm et Rötheli.

Dans le courant de cette année, la théorie chimique vient encore de trouver un appui dans les expériences de C. Gillet (²), qui tendent à détruire le principal argument de Georgievics en faveur de la théorie de l'adhérence pure et simple.

D'après Gillet, lorsque des perles de verre plongées dans une solution de fuchsine pendant un temps assez long se couvrent d'un précipité rouge, cela tient à ce qu'il s'est produit une réaction chimique qui donne naissance à du silicate de rosaniline coloré, dont une partie reste fixée sur le verre, et l'autre reste suspendue dans la solution, et à du chlorure de sodium et de calcium que l'on retrouve dans la solution aqueuse. Ici, il convient de faire une remarque. On a vu plus haut que Gnehm a trouvé que les teintures obtenues sur soie avec de la fuchsine, de la rosaniline et de la fuchsine ammoniacale ne possèdent pas des propriétés identiques, comme on devrait s'y attendre si la théorie chimique était exacte. De plus, il dit avoir trouvé les mêmes résultats en employant des perles de verre. Pourquoi, du moment que la coloration des perles de verre est due à du silicate de rosaniline, ce silicate ne se formerait-il pas aussi bien avec la rosaniline qu'avec la fuchsine ?

Enfin, récemment Léo Vignon (³) a songé à attribuer à la dissociation un certain rôle dans les phénomènes qui se passent dans le bain de teinture.

Le bain de teinture se compose d'une solution très étendue d'une matière colorante, c'est-à-dire d'une combinaison saline d'un genre particulier, il est vrai, mais néanmoins il est légitime de supposer que, dans ces conditions, ces sels soient plus ou moins dissociés. Il ressort des expériences de Knecht (⁴) qu'il existe réellement une relation entre le degré de dissociation et les propriétés tinctoriales des solutions d'un grand nombre de matières colorantes. Lorsque l'on dépose une goutte d'une solution étendue de fuchsine sur du papier à filtre, on observe une partie centrale colorée entourée d'un halo incolore qui n'est pas composé d'eau pure, mais qui contient, d'après Knecht, environ la moitié de l'acide chlorhydrique contenu dans la fuchsine, ceci pour des solutions à 1 % de couleur : il y a donc dissociation. En étudiant l'influence de la dilution, il trouva, comme on pouvait s'y attendre, que le diamètre de la partie colorée diminue, tandis que le halo augmente. Toutes les matières colorantes ne présentent pas cette apparence avec le même degré de netteté ; ainsi le phénomène est très net avec les colorants basiques, tandis que certaines matières colorantes acides, comme le vert acide, le violet acide, ne montrent pour ainsi dire aucune dissociation.

Pour ce qui concerne les colorants basiques, on peut dire que, en général, ceux dont les solutions présentent le plus grand degré de dissociation sont ceux qui ont le plus d'affinité pour la fibre.

Par exemple on sait que les colorants basiques ne teignent pas la laine en présence d'acides minéraux, or, d'après Knecht, si l'on observe les variations qui se manifestent dans l'apparence des gouttes de ces solutions, en ajoutant des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, on remarque que le halo incolore diminue lorsque la quantité d'acide augmente ; il arrive un moment où le halo a presque disparu, et alors la solution a pratiquement perdu son pouvoir tinctorial. De même, les solutions alcooliques des colorants basiques ne présentent pas de halo et ne possèdent aucun pouvoir colorant. Dans le cas de colorants acides comme l'acide picrique, le jaune de naphtol, l'orangé II, etc., l'on n'observe qu'un faible halo qui n'augmente pas sensiblement, même

(1) *Bull. Soc. Mulhouse*, novembre 1893.
(2) *Revue générale des matières colorantes*, 1899, p. 15.
(3) *Bull. Soc. Mulhouse*, novembre 1893.
(4) *Soc. Dyers and Colourists*, 1893, p. 158, et 1898, p. 59.

par une grande dilution. Or ces matières colorantes ne teignent la laine que sur bain acide. Il était intéressant de voir l'effet de l'addition d'acide sur les dimensions du halo. En ajoutant un acide à une solution de 1 % de ces colorants le diamètre du halo augmente rapidement, et avec lui l'affinité du colorant pour la fibre ; ici encore il y a une relation entre la dissociation et le pouvoir tinctorial.

Mais il est des cas où les phénomènes de la teinture se compliquent encore d'une action pour ainsi dire secondaire ; c'est le cas où la teinture s'opère en bain acide, comme cela a lieu pour les matières colorantes acides, qui n'ont en général que peu d'affinité pour la fibre de laine si l'on n'a pas un excès d'un acide minéral en présence.

Knecht a montré que la laine a la propriété de fixer une certaine quantité d'acide sulfurique lorsqu'on la fait bouillir avec une solution étendue de cet acide. La laine ainsi traitée retient son acide sulfurique d'une façon très énergique, elle ne le perd pas par des lavages répétés, mais seulement par un passage dans une solution alcaline.

Si l'on rapproche ce fait de celui déjà mentionné plus haut, c'est-à-dire que pour teindre avec des colorants acides il faut ajouter au bain de teinture un excès d'acide minéral, on est en droit de supposer que l'acide minéral que l'on ajoute a un autre but que de mettre simplement l'acide de la matière colorante en liberté pour lui permettre de se combiner aux groupes basiques de la laine. En effet, dans un très intéressant travail sur la théorie de la teinture en bain acide, A. W. Hallit [1] a montré que, contrairement à ce qui semblerait évident, les acides libres de l'écarlate 2R et de l'orangé G (Read Holliday) ne teignent pour ainsi dire pas la laine, pas plus que leurs sels de sodium neutres ; mais si l'on vient à ajouter au bain 3 % d'acide sulfurique, la laine se teint en nuances foncées.

Le rôle de l'acide sulfurique est donc de faire subir à la laine une transformation qui la rende capable de se teindre avec les colorants acides. Ce rôle de l'acide sulfurique et des acides minéraux en général semble un fait capital pour la théorie de la teinture avec les colorants acides et n'est encore pas suffisamment éclairci. C. Gillet [2] suppose que de l'acide sulfurique forme avec les groupes basiques de la laine une combinaison chimique, une espèce de sel. En admettant cette hypothèse, il se demande quelle est la raison pour laquelle un acide libre d'une matière colorante ne se fixe sur la laine qu'en présence d'un excès d'acide minéral ? La seule explication, au point de vue de la théorie chimique, c'est que la matière colorante se combine aux groupes acides de la laine. Considérons le cristal ponceau ; pourquoi exige-t-il un excès d'acide minéral pour teindre ?

$$C^{10}H^{7} - Az = Az - C^{10}H^{4}\begin{cases} OH \\ SO^{3}Na \\ SO^{3}Na \end{cases}$$

D'une manière générale, en traitant la laine par un acide, on augmente ses propriétés acides, mais alors comment se fait-il que cette laine, dont les propriétés acides sont augmentées, c'est-à-dire dont les propriétés basiques sont par suite diminuées, aurait plus d'affinité pour les colorants acides ? On peut arriver à une explication si l'on représente le ponceau par la formule quinonique

$$C^{10}H^{7} - AzH - Az = C^{10}H^{4}\begin{cases} = O \\ - SO^{3}Na \\ \diagdown SO^{3}Na \end{cases}$$

dans laquelle on voit qu'il se trouve un groupe basique AzH — Az =. La basicité de ce groupe se trouvant diminuée par la présence de groupes acides SO^3H dans la molécule, il faudra augmenter l'acidité de la laine pour que la combinaison de la laine avec ce groupe basique (AzH = Az) soit une combinaison stable. C'est pour cela que la teinture se fait bien en présence d'acide minéral, qui se combine aux groupes basiques de la laine et la rend apte à se combiner à (AzH — Az.).

De sorte que, d'après M. Gillet, on ne devrait plus considérer la classe des matières colorantes acides, mais la remplacer par celle de matières colorantes basiques faibles.

Comme conséquence, la teinture de la laine en bain acide doit se faire d'autant plus facilement que la matière colorante est plus basique, c'est-à-dire renferme moins de groupes acides. Ceci semble vérifié par l'expérience, mais il faut toutefois remarquer que, plus un colorant contient de groupes acides (SO^3H), plus il sera soluble, et plus grande sera la quantité de colorant qui restera dans le bain. On n'est donc pas en droit de considérer comme un argument définitif l'ordre dans lequel les colorants épuiseront le bain.

---

(1) *Journal of Dyers et colorists*, 1899, p. 30.
(2) *Revue des matières colorantes*, 1899, p. 160.

La teinture de la laine en bain acide se fait généralement en présence de sulfate de soude, et le rôle du sulfate de soude a été expliqué de différentes manières, sans que toutefois l'on s'y soit arrêté beaucoup. Cette année, la question a été étudiée un peu plus sérieusement, et on est arrivé à avoir une idée plus nette du rôle du sulfate de soude. Je ne saurais mieux faire que de renvoyer aux travaux de MM. Hallitt (*Journal of dyers and colourists, loc. cit.*) et C. Gillet. (*Revue des matières colorantes loc. cit.*) pour les détails.

En résumé, l'action du sulfate de soude est principalement une action égalisante. La laine teinte avec certaines matières colorantes se décolore lorsqu'on la chauffe dans une solution de sulfate de soude, et cette action semble réversible, c'est-à-dire qu'en laissant refroidir la laine dans cette solution elle reprend sa couleur.

Cette action égalisante peut s'expliquer par les considérations suivantes développées par Hallett en se rappelant les lois de l'équilibre chimique. Si l'on teint avec une couleur acide (qui est un sel sodique) en présence d'acide sulfurique, les deux acides, matière colorante et acide sulfurique, se partageront la soude jusqu'à ce qu'il y ait équilibre chimique. En introduisant la laine dans cette solution, l'acide sulfurique et l'acide colorant seront absorbés inégalement, la couleur l'étant le plus, d'où rupture de l'équilibre. Il y aura un excès d'acide sulfurique qui décomposera une nouvelle quantité de sel colorant en acide colorant et sulfate de soude, l'acide colorant sera de nouveau partiellement absorbé par la laine, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du bain. Mais si l'on ajoute du sulfate de soude au bain, comme ce sel est un produit de l'action de l'acide sulfurique sur le sel colorant, on augmente ainsi la masse active d'un des produits de la réaction, et celle-ci se ralentit. C'est-à-dire que la libération de l'acide de la matière colorante sera ralentie et la teinture se fera plus lentement.

Or, la condition essentielle pour qu'une matière colorante teigne en nuances égales, c'est qu'elle ne teigne que lentement, et c'est là le but de l'addition de sulfate de soude au bain.

On peut voir par ce résumé rapide que la question de la teinture de la laine est des plus complexes et qu'il serait peut-être téméraire de se prononcer exclusivement pour la théorie chimique ou pour la théorie purement mécanique. Ce qui semble jusqu'ici le plus rationnel, c'est d'admettre que le phénomène de la teinture est le résultat à la fois d'actions chimiques, physico-chimiques et mécaniques qui se superposent, et que tantôt c'est l'une ou l'autre qui exerce une action prédominante. (*A suivre*).

SUR L'EMPLOI DE L'IODURE MERCURIQUE COMME RENFORÇATEUR

Par **MM. Lumière frères** et **Seyewetz**.

L'emploi de l'iodure mercurique, comme renforçateur des phototypes aux sels d'argent, a été signalé pour la première fois par Edwards [1] qui a indiqué l'emploi d'une solution d'iodure mercurique dans l'hyposulfite de soude,

Plus tard, Vogel [2] modifia quelque peu la composition du renforçateur indiqué par Edwards, qui, peu de temps après, confirma les résultats de Vogel [3].

D'après ces auteurs, on prépare le bain renforçateur en précipitant 4 grammes de bichlorure de mercure dissous dans 200 centimètres cubes d'eau par 10 grammes d'iodure de potassium dissous dans 65 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute au mélange 8 grammes d'hyposulfite de soude dissous dans 65 centimètres cubes d'eau.

Ces proportions de réactifs correspondent sensiblement à l'emploi d'une molécule d'iodure mercurique pour deux d'hyposulfite de soude avec excès d'iodure de potassium.

On ne peut pas, dans cette formule, augmenter la proportion d'hyposulfite de soude, car, comme nous le verrons plus loin, l'image renforcée disparaît partiellement dans l'hyposulfite de soude, aussi le renforcement n'a-t-il plus lieu dès qu'on opère en présence d'un excès de ce réactif.

L'intensification des clichés par l'iodure mercurique dissous dans l'hyposulfite de soude a non seulement lieu avec une grande énergie et peut être à volonté modérée par l'addition d'eau, mais on peut suivre directement le renforcement de l'image en l'examinant par transparence, ce qui n'est pas le cas dans l'emploi du renforçateur ordinaire au bichlorure de mercure, qui nécessite un deuxième bain d'ammoniaque pour ramener l'image à sa couleur et à son intensité finales.

Cette méthode de renforcement, très séduisante par la commodité de son emploi et la facile surveillance des progrès de l'intensification, n'a cependant pas pu se généraliser jusqu'ici.

(1) *Phot. News*, 1879, t. XXIII, p. 514. — *Phot. Almanac for* 1880, p. 57.
(2) *Sitzungsberichte des Academie der Wissenschaften zu Wien*, 1882. — *Phot. Mitth.*, t. XVI, p. 240.
(3) *Brit. Journ. of Phot.*, 1879, t. XXVI, p. 561.

Elle présente, en effet, un inconvénient capital : les images renforcées manquent de stabilité, elles jaunissent à la longue et diminuent peu à peu d'intensité [1] sans qu'on ait pu jusqu'ici préciser la cause de cette altération.

Afin de chercher les moyens d'y remédier, nous avons d'abord essayé d'établir la théorie de l'opération du renforcement.

Hypothèses sur les réactions du renforcement a l'iodure mercurique et a l'hyposulfite de soude. — On peut admettre que la dissolution d'iodure mercurique dans l'hyposulfite de soude a lieu par suite de la formation d'un sel double répondant à la formule : $HgI^2 + 2\,Na^2S^2O^3$ qui correspondrait du reste aux proportions respectives des réactifs entrant dans la composition du renforçateur.

On pourrait admettre également qu'il y a double décomposition et formation d'iodure de sodium et d'hyposulfite double de mercure et de sodium, d'après l'équation :

$$HgI^2 + 2\,(Na^2S^2O^3) = 2\,NaI + Hg\,(NaS^2O^3)^2$$

mais la facilité avec laquelle on régénère l'iodure mercurique de la solution confirme plutôt la première hypothèse, en faveur de laquelle militent différents arguments.

Si nous admettons donc que l'iodure mercurique se trouve simplement dissous dans l'hyposulfite de soude, on peut supposer que, sous l'influence de l'argent du cliché, il est réduit à l'état d'iodure mercureux, d'après l'équation :

$$2\,HgI^2 + Ag^2 = Hg^2I^2 + 2\,AgI.$$

Dans une deuxième phase, l'iodure mercureux serait décomposé par l'hyposulfite de soude, avec formation de mercure métallique et d'iodure mercurique, qui se redissoudrait dans l'hyposulfite de soude comme au début. L'iodure mercurique ainsi régénéré serait de nouveau réduit à l'état de sel mercureux par l'argent du cliché, puis celui-ci réagirait de nouveau sur l'hyposulfite comme au début et ainsi de suite, sans que l'hyposulfite entre autrement en réaction que grâce à sa propriété dissolvante pour l'iodure mercurique [2].

L'équation de la réaction serait la suivante :

$$Hg^2I^2 + 2\,(S^2O^3Na^2) = Hg + [HgI^2, (S^2O^3Na^2)^2].$$

L'équation totale peut donc s'écrire :

$$2\,HgI^2 + 2\,Ag + 2\,(S^2O^3Na^2) = 2\,AgI + Hg + [HgI^2, (S^2O^3Na^2)^2].$$

L'intensification du cliché serait donc due, comme on le voit, au mélange de mercure et d'iodure d'argent qui prennent naissance dans la réaction.

On peut confirmer, dans une certaine mesure, cette hypothèse en constatant que l'image ainsi obtenue peut être facilement affaiblie en la traitant par une solution d'hyposulfite de soude qui dissout l'iodure d'argent. Si l'on ne dissout qu'une partie de l'iodure d'argent, l'affaiblissement n'est que partiel, mais on peut revenir à l'intensité de l'image initiale par dissolution complète de l'iodure d'argent. Il n'y a que la couleur de l'image qui est modifiée, elle est devenue un peu plus brune.

Production rapide de l'altération de l'image. — Nous avons remarqué que l'on peut produire en une dizaine d'heures environ le phénomène d'altération de l'image que l'on observe en laissant à l'air plusieurs mois les clichés renforcés à l'iodure mercurique et que l'on avait attribuée à tort jusqu'ici à l'action de la lumière et de l'air. Il suffit pour cela de laisser les clichés renforcés en contact avec l'eau. Nous nous sommes assurés que les sels contenus dans l'eau étaient étrangers à cette altération, qui peut être produite aussi bien par l'eau distillée.

Dans ces conditions, on constate que l'image, qui est primitivement brun noir, jaunit peu à peu, et que le jaunissement s'accentue au fur et à mesure que le contact avec l'eau se prolonge.

L'altération ainsi produite nous a paru être identique à celle constatée jusqu'ici par une longue exposition à l'air et à la lumière et elle peut avoir lieu dans l'obscurité.

Nature de l'altération. — Nous avions cherché à déterminer la nature du corps qui prend ainsi naissance. Nous avons supposé primitivement que ce changement de couleur était dû à la formation lente d'iodure mercureux par réaction de l'iodure d'argent sur le mercure, ou peut-être même de l'iodure mercurique, mais les réactions suivantes prouvent que cette hypothèse est fausse :

---

(1) *Prumm. Phot. Mitth*, 1880, t. XVII, p. 7. — *Debenham. Phot. Wochenbl.*, 1881, p. 372, et *Phot. News*, 1832.

(2) On pourrait également croire que, dans l'action de l'hyposulfite de soude sur l'iodure mercureux, celui-ci cède son iode et transforme l'hyposulfite en tétrathionate, d'après l'équation :

$$Hg^2I^2 + 2\,(S^2O^3Na^2) = S^4O^6Na^2 + 2\,NaI + Hg^2$$

Mais, d'une part la facilité avec laquelle on peut isoler de l'iodure mercurique et, d'autre part, la comparaison de cette réaction avec celles que l'on obtient avec d'autres dissolvants de l'iodure mercurique tendent à faire rejeter cette hypothèse.

1. Le composé ne noircit pas par des corps susceptibles de transformer l'iodure mercureux en mercure et iodure mercurique, tels que le sulfite de soude, l'iodure de potassium.

2. Sous l'action de l'hyposulfite de soude, l'image s'affaiblit et le corps jaune qui forme l'image se dissout, ce qui n'aurait pas lieu pour l'iodure mercureux ; celui-ci noircirait par l'hyposulfite de soude.

3. Les dissolvants de l'iodure mercurique autres que l'hyposulfite de soude n'ont aucune action sur le cliché.

4. Il blanchit peu à peu par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique étendu.

5. L'ammoniaque étendue est sans action sur lui.

6. Le composé est réduit lentement par les réducteurs de l'iodure d'argent, et l'image noircit sans que l'intensité initiale paraisse sensiblement diminuée.

On peut supposer que, sous l'influence de l'humidité et de l'oxygène dissous dans l'eau, le mercure s'oxydant forme avec l'iodure d'argent une combinaison, peut-être HgO,AgI, d'une couleur jaune. Un tel composé répondrait parfaitement aux propriétés que nous avons signalées plus haut.

Inaltérabilité de l'image après traitement par un révélateur. — Nous avons reconnu que, lorsqu'on plonge le cliché dans un des réducteurs de l'iodure d'argent après un lavage sommaire succédant au renforcement, on peut obtenir la transformation intégrale de l'iodure d'argent en argent métallique, ce qui empêche toute altération ultérieure et formation de la combinaison d'oxyde de mercure et d'iodure d'argent.

Cette opération ne modifie pas sensiblement l'intensité de l'image par transparence, et ce n'est que par réflexion que l'on peut juger de la réduction de l'iodure d'argent, car la couche ne montre plus par réflexion la légère opalescence qu'elle présentait primitivement.

Ce traitement ultérieur par un révélateur est donc avantageux, car il assure la conservation de l'image renforcée sans en changer l'intensité et permet de bénéficier de tous les autres avantages du renforcement à l'iodure mercurique et à l'hyposulfite de soude, sans en subir les inconvénients.

Emploi du sulfite de soude comme dissolvant de l'iodure mercurique. — Ayant déterminé la cause probable de l'altération des clichés renforcés avec la solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium, nous avons examiné si, en utilisant un dissolvant de l'iodure mercurique doué de propriétés réductrices et susceptible d'être employé en grand excès par rapport à l'iodure mercurique, il ne serait pas possible d'éviter cette altération.

Nous avons constaté une nouvelle propriété de l'iodure mercurique non encore signalée jusqu'ici, c'est sa grande solubilité dans la solution aqueuse de sulfite de soude et l'énergique propriété renforçatrice que possède cette solution. Contrairement à l'hyposulfite, le sulfite de soude peut être employé en quantité quelconque par rapport à l'iodure sans que le mélange perde ses propriétés renforçatrices. C'est qu'en effet, le sulfite de soude n'exerce pas sur l'image renforcée l'action dissolvante de l'hyposulfite de soude. Le sulfite de soude remplissant comme dissolvant les qualités que nous signalons plus haut, nous avons examiné les propriétés renforçatrices de la solution d'iodure mercurique dans le sulfite de soude, et essayé si la conservation des images était plus longue qu'avec l'hyposulfite de soude.

Formule du renforçateur au sulfite de soude et a l'iodure mercurique. — Nous avons reconnu que l'on obtient les meilleurs résultats en employant les quantités suivantes :

Eau	100 grammes
Sulfite de soude anhydre	10 »
Iodure mercurique	1 »

L'image s'intensifie graduellement en prenant une teinte brun foncé. On peut suivre pas à pas les progrès du renforcement et l'arrêter au point voulu. L'opération peut avoir lieu directement après le fixage du cliché, un lavage sommaire étant suffisant. En diluant cette solution, ou bien en prenant, pour la même teneur en sulfite, des quantités de plus en plus faibles d'iodure mercurique, on obtiendra un renforcement de plus en plus lent, mais l'intensification sera toujours d'autant plus grande qu'on prolongera plus l'opération. D'autre part, on pourra obtenir une action de plus en plus rapide en augmentant peu à peu la teneur en iodure mercurique, sans dépasser cependant la quantité maxima de 2 grammes pour 100 grammes d'eau et 20 grammes de sulfite anhydre.

Altération de l'image renforcée a l'iodure mercurique et au sulfite de soude. moyens de l'éviter. — Nous avons constaté que, lorsqu'on laisse digérer dans l'eau, pendant une dizaine d'heures environ, un cliché renforcé comme nous venons de l'indiquer, il prend peu à peu une coloration jaune verdâtre identique à celle qui prend naissance dans le cas du renforçateur à l'hyposulfite et qui est due vraisemblablement aux mêmes causes. Cette propriété semble prouver que l'image est altérable dans des conditions analogues à celles indiquées pour les images renforcées en utilisant l'iodure mercurique et l'hyposulfite de soude. Si, au sortir du renforçateur,

on lave l'épreuve dans les conditions normales, une demi-heure à trois quart d'heure environ, on obtient une image qui devient peu à peu jaunâtre dans une atmosphère humide, mais dans une atmosphère sèche cette altération ne se manifeste que très lentement et ne devient nettement visible qu'après plusieurs mois.

On peut augmenter la durée de la conservation en plongeant l'épreuve, au sortir du renforçateur, dans une solution de sulfite de soude à 10 %, puis en lavant ensuite le cliché dans les conditions ordinaires.

Développement de l'image renforcée. — Enfin on arrivera à éviter complètement l'altération de l'image en la plongeant, au sortir du renforçateur, après un lavage sommaire, dans un des réducteurs de l'iodure d'argent (développateurs au paramidophénol, au diamidophénol, à l'hydramine, à l'acide pyrogallique, à l'hydroquinone, etc...)

Dans ces conditions, on arrive à transformer intégralement l'iodure d'argent en argent métallique et il ne reste plus d'iode dans l'image. On peut alors laisser séjourner l'épreuve dans l'eau un temps quelconque sans qu'aucun jaunissement de l'image se produise. Si l'on a négligé d'assurer la conservation de l'image renforcée par un traitement avec un bain développateur, il sera toujours temps de le faire, même lorsque l'altération sera déjà avancée, la combinaison jaune (que nous avons supposée être une combinaison d'iodure d'argent et d'oxyde de mercure) restant toujours susceptible d'être réduite par le développateur, en prolongeant l'action de ce dernier pendant un temps suffisant.

Affaiblissement de l'image renforcée. — L'image renforcée avec la solution d'iodure mercurique dans le sulfite de soude peut être affaiblie au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, probablement par simple dissolution de l'iodure d'argent ; et l'image ramenée par un traitement suffisamment prolongé à son intensité primitive, la couleur seule de l'image ayant changé.

Cet affaiblissement ne peut évidemment être obtenu que dans le cas où l'on n'a pas fait usage du développement final, car après ce développement, l'hyposulfite de soude n'exerçant aucune action, on devra appliquer, si l'on désire diminuer l'intensité, un des réducteurs habituellement employés.

Conservation des solutions. — Les solutions d'iodure mercurique, aussi bien dans le sulfite que dans l'hyposulfite de soude, se conservent quand on les maintient à l'abri de la lumière. Sans cette précaution, il se dépose de l'iodure mercureux, puis du mercure, et le liquide perd lentement ses propriétés renforçatrices. Cette propriété a été pour nous le point de départ d'une étude que nous poursuivons actuellement, relative à l'action de la lumière sur les solutions d'iodure mercurique dans le sulfite et l'hyposulfite de soude étendues sur un support quelconque.

Théorie du renforcement a l'iodure mercurique et au sulfite de soude. — La théorie de cette opération est fort probablement très voisine de celle que nous avons indiquée pour l'hyposulfite de soude. On peut supposer par exemple que la dissolution de l'iodure mercurique a lieu grâce à la formation d'un sel double renfermant à la fois du sulfite de soude et de l'iodure mercurique.

Par analogie avec la combinaison obtenue à l'aide de l'hyposulfite de soude, on peut supposer que cette combinaison répond à la formule : $(Na^2SO^3)^2 + HgI^2$ ou bien on peut admettre que l'iodure mercurique donne, avec le sulfite de soude, de l'iodure de sodium NaI et du sulfite double de sodium et de mercure $Hg(NaSO^3)^2$, d'après une équation analogue à celle que nous avons indiquée pour l'hyposulfite de soude.

Dans l'action du renforçateur sur l'argent du cliché, il est probable que la réaction a lieu en deux phases : Dans la première, l'iodure mercurique serait réduit à l'état d'iodure mercureux, avec formation d'iodure d'argent.

Dans la deuxième, l'iodure mercureux serait dédoublé en mercure et iodure mercurique, qui se dissoudrait dans le sulfite de soude d'après les équations :

$$2\,HgI^2 + 2\,Ag = Hg^2I^2 + 2\,AgI \qquad Hg^2I^2 + 2\,(SO^3Na^2) = Hg + HgI^2,\,(SO^3Na^2)^2.$$

Au lieu d'admettre l'hypothèse précédente, on pourrait également supposer, comme nous l'avons déjà signalé d'une façon analogue, à propos de l'hyposulfite de soude, que l'iodure mercurique provenant du dédoublement de l'iodure mercureux, au lieu de former simplement une combinaison directe avec le sulfite de soude, donne avec ce corps, par double décomposition, de l'iodure de sodium et du sulfite double de mercure et de sodium. Il est, du reste, très difficile de vérifier analytiquement la prédominance de l'une ou l'autre des réactions. Pourtant la facilité avec laquelle on peut isoler de l'iodure mercurique de la solution paraît militer en faveur de notre première hypothèse. On peut alors représenter la réaction complète par l'équation :

$$2\,HgI^2 + 2\,Ag + 2\,SO^3Na^2 = 2\,AgI + HgI^2,\,2\,(SO^3Na^2) + Hg.$$

On pourrait enfin croire que le sulfite de soude agit sur l'iode et l'iodure mercureux et se transforme en sulfate de soude, avec production de bisulfite de soude et mise en liberté de mercure d'après l'équation :

$$Hg^2I^2 + 3\,(SO^3Na^2) + H^2O = SO^4Na^2 + (SO^3NaH)^2 + 2\,NaI + Hg^2$$

mais nous avons reconnu, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, qu'on peut facilement isoler de l'iodure mercurique de la liqueur et qu'en outre non seulement la quantité de sulfate n'augmente pas, mais le liquide ne devient pas acide, comme l'impliquerait la formation de bisulfite de soude.

Emploi de dissolvants divers pour constituer des renforçateurs avec l'iodure mercurique. — Nous avons essayé de constituer des renforçateurs en dissolvant l'iodure mercurique dans les substances suivantes : Iodure de potassium, chlorure d'ammonium, chlorure de sodium ou de potassium.

Ces dissolvants, bien que donnant une intensification du cliché aussi grande que celle obtenue avec l'hyposulfite ou le sulfite de soude (en exceptant toutefois le chlorure de potassium et de sodium, dans lesquels l'iodure mercurique est peu soluble), présentent l'inconvénient, si on les soumet à un lavage abondant mais rapide au sortir du bain renforçateur, de former dans la couche un précipité jaune plus ou moins rougeâtre, que nous supposons être un mélange d'iodures mercurique et mercureux. La formation de ce précipité est due, sans doute, au peu de stabilité des sels doubles formés par l'iodure mercurique et l'iodure de potassium ou les chlorures alcalins, et qui imprègnent la couche au moment du lavage. Nous avons constaté en effet que, dans l'emploi de ces dissolvants, pour constituer le renforçateur à l'iodure mercurique, on observe des réactions absolument analogues à celles que nous avons signalées dans l'emploi de l'hyposulfite de soude et du sulfite de soude.

Dans la première phase, nous supposons toujours qu'il se forme de l'iodure mercureux et de l'iodure d'argent. Dans la deuxième, il est également probable que l'iodure de potassium ou les chlorures alcalins décomposent l'iodure mercureux, en libérant du mercure métallique et un sel double soluble formé soit d'iodure mercurique et d'iodure de potassium, soit d'iodure mercurique et de chlorure alcalin.

Les équations doivent être analogues à celles que nous avons indiquées plus haut pour l'hyposulfite de soude et le sulfite de soude. Nous avons confirmé, dans les réactions précédentes, la formation de l'iodure mercurique donnant naissance au sel double soluble, en faisant agir directement les dissolvants employés pour composer ces divers renforçateurs sur l'iodure mercureux. Dans tous les cas, il a été possible d'isoler et de caractériser nettement l'iodure mercurique, ce qui paraît devoir confirmer notre hypothèse.

Signalons que, dans aucun cas, il n'est possible d'employer pour le renforcement un grand excès de ces dissolvants par rapport à l'iodure mercurique, car, dès qu'on dépasse une teneur en iodure ou chlorure alcalin de 6 °/₀ environ, la gélatine est altérée ; en outre, le précipité jaune rougeâtre se produit invariablement au moment du lavage.

Conclusions

En résumé, il résulte de ce qui précède *que c'est la solution d'iodure mercurique dans le sulfite de soude* qui donne les meilleurs résultats et présente les plus grands avantages parmi les renforçateurs à base d'iodure mercurique permettant d'obtenir un renforcement direct et de suivre l'intensification progressive du cliché.

Bien que les images ainsi renforcées, surtout après traitement par un bain de sulfite de soude, possèdent une stabilité relative, il est indispensable, comme nous l'avons vu, pour obtenir une image ne jaunissant pas à la longue sous l'influence de l'air humide, de traiter le cliché au sortir du bain de renforcement par un révélateur approprié.

Grâce aux qualités spéciales que possède ce renforçateur et à sa grande élasticité, il pourra, croyons-nous, recevoir de nombreuses applications.

ESSENCES. — PARFUMS

Sur l'essence de jasmin.

Par **MM. A. Hesse** et **F. Müller**.

(*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1899, pp. 565 et 765).

Premier mémoire.

Ainsi que l'on sait, la plupart des huiles essentielles s'obtiennent par distillation de fleurs et de fruits avec la vapeur d'eau. Cependant certaines fleurs très odorantes ne fournissent, par cette méthode, que de très petites quantités d'essence. Les parfums contenus dans ces fleurs doivent être extraits par d'autres procédés (macération ou enfleurage avec des corps gras solides ou liquides, avec de l'huile de vaseline, ou extraction des fleurs par l'éther de pétrole, etc.), et sont livrés au commerce sous forme de graisses parfumées (pommades).

En épuisant ces pommades par l'alcool, on obtient les extraits qui servent à préparer les parfums. Les fleurs de jasmin appartiennent à la catégorie des fleurs qui fournissent peu d'essence par distillation. Passy (1) avait déjà exprimé l'avis que les fleurs de jasmin se comportent de cette manière parce qu'elles ne renferment le parfum tout formé qu'en très petite quantité et que, par contre, elles développent continuellement ce parfum tant qu'elles ne sont pas fanées.

Il appartient à l'expérience de décider si cette hypothèse très plausible répond à la réalité.

Pour la raison qui vient d'être indiquée, on ne connaissait pas jusqu'à présent d'essence de jasmin. Il y a quelque temps, Albert Verley (2) obtenait, en agitant une pommade de jasmin préparée à froid, d'abord avec de l'huile de vaseline, ensuite avec de l'acétone et distillant l'extrait dans le vide, 40 gr., d'une essence rougeâtre qui, à la distillation dans le vide, a fourni 19 grammes d'une huile volatile et 15 grammes d'un résidu résineux. Verley ne donne aucun détail sur les propriétés du produit total obtenu par distillation. Par distillation fractionnée, Verley a retiré de l'essence brute une fraction qui bouillait de 100 à 101° à la pression de 12 millimètres. De l'analyse, dont il ne donne pas les résultats, Verley a tiré la conclusion que cette fraction était constituée par un mélange de 90 % d'un corps répondant à la formule $C^9H^{10}O^2$ et de 10 % de linalol.

Cette fraction fixait environ 0,05 mol. de brome. L'oxydation par l'acide chromique a fourni de l'aldéhyde formique et de l'aldéhyde benzoïque ; l'oxydation par le permanganate de potasse a donné de l'acide benzoïque. En chauffant 2 grammes de cette fraction avec 100 grammes d'eau et 1 gramme d'acide oxalique, l'huile est entrée en solution. En évaporant cette solution, Verley a retiré du résidu des lamelles cristallines fusibles à 63° et dont la quantité n'était pas suffisante pour l'analyse, mais que Verley considère néanmoins comme étant du phénylglycol $C^6H^5.CH(OH).CH^2OH$. A la suite de ses recherches, Verley est arrivé à la conclusion que le principe odorant des fleurs de jasmin est constitué par le phénylglycolméthylénacétal.

$$\begin{array}{l} C^6H^5.\ CH \text{———————} CH^2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O - CH^2 - O \end{array}$$

Verley a cherché à confirmer ses résultats analytiques par la synthèse de ce corps en faisant agir l'aldéhyde formique sur le phénylglycol en présence d'acide sulfurique étendu. Il aurait ainsi obtenu du phénylglycolméthylénacétal « possédant toutes les propriétés du jasmal naturel », comme Verley appelle le principe odorant des fleurs de jasmin.

Depuis l'été de 1896, l'un de nous a employé, au laboratoire de la fabrique Heine et Cie, un procédé analogue à celui de Verley pour extraire de la pommade de jasmin la totalité des principes odorants en vue d'instituer des recherches scientifiques sur ceux-ci. Mais, au lieu de purifier le produit brut par distillation fractionnée, comme le fait Verley, on s'est servi de la rectification avec la vapeur d'eau — méthode préférable pour différentes raisons. Par des expériences préliminaires, on avait constaté que, dans ce traitement, les parfums ne subissaient pas une décomposition plus considérable que lors de la distillation dans le vide, et que la distillation dans un courant de vapeur permettait d'effectuer la séparation quantitative de l'essence et du résidu résineux. C'est ainsi que, en employant des quantités suffisamment grandes de pommade (5 à 10 kilogrammes pour chaque expérience), nous sommes arrivés à élaborer un *procédé pour déterminer la valeur et les falsifications éventuelles des pommades de jasmin*, procédé dont nous nous sommes beaucoup servi au cours de ces recherches. Par la méthode décrite plus haut, on détermine la totalité des principes volatils et odorants de la pommade. On détermine ensuite les propriétés physiques de l'essence de jasmin et la proportion de ses différentes parties constitutives, ce qui permet de se rendre compte des falsifications éventuelles de la pommade.

Dans le tableau suivant sont consignées quelques données sur la teneur en essence de jasmin des

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 783.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 314. Brevet belge, n° 137879.

pommades préparées avec les récoltes de 1896 et 1897, de même que sur les propriétés des essences extraites des pommades fournies par différentes maisons françaises :

Date de la distillation	Fournisseurs	Essence par kilog. de pommade gr.	Propriétés de l'essence de jasmin			
			Densité	Pouvoir rotatoire	Teneur en éthers exprimée en	
					Acétate de linalyle (p. m. 18-6) °/₀	Acétate de benzyle (p. m. 150) °/₀
			Récolte de 1896			
23/x 96 . . .	A	4,27	1,015	+ 2°30′	95,0	73,0
14/II 97 . . .	A	4,57	1,018	+ 2°30′	91,5	70,0
3/III 97 . . .	A	4,29	1.011	+ 2°30′	95,0	72,9
20/V 97 . . .	B	4,73	1,009	+ 3°30′	92,0	70,4
12/VII 97. . .	B	4,09	1,006	+ 3°15′	90,3	69,1
28/VIII 97 . .	B	3,95	1,007	+ 3°10′	90,9	70,7
			Récolte de 1897			
5/XII 97 . . .	B	5,95	1,014	+ 3°20′	92,8	71,0
15/XII 97. . .	B	4 90	1,012	+ 3°10′	94,1	72,0
1/V 98 . . .	A	5,26	1,009	+ 3°20′	95,4	73,0
4/VII 98. . .	B	4,80	1,015	+ 3°20′	93,3	71,4

Comme le montrent les nombres ci-dessus pris au hasard dans un grand nombre d'analyses, l'essence de jasmin extraite de la pommade par la méthode décrite plus haut possède une composition très constante. On peut donc considérer ces nombres comme exprimant les véritables propriétés physiques de l'essence de jasmin.

Que Verley ait dû opérer sur une essence à peu près identique, nous nous en sommes convaincus en préparant l'essence exactement d'après les indications de ce chimiste, et déterminant ensuite ses propriétés. Nous avons trouvé :

Densité, 1,0118 ; pouvoir rotatoire (en tube de 100 millimètres) + 4°50 ; indice de saponification 262,08 = 70,12 d'acétate de benzyle.

Le travail de Verley nous a causé le plus vif étonnement. Dans des recherches purement scientifiques faites par l'un de nous, il y a quelques années, il a été établi que la teneur élevée en éthers de l'essence de jasmin était due à la présence de grandes quantités d'acétate de benzyle, $CH^3COO.\ C^7H^7$, un corps dont, à notre connaissance, la présence n'a pas encore été signalée dans les huiles essentielles. Pour différentes raisons, la publication de ce fait n'a pu avoir lieu à cette époque. Etant donnée la grande quantité d'essence de jasmin (environ 1 500 grammes provenant de 300 à 400 kilogrammes de pommade) qui avait été soumise à une étude approfondie, il était inadmissible *a priori* qu'un corps possédant les propriétés caractéristiques du phénylglycolméthylénacétal eût pu échapper à l'investigation. Néanmoins, le travail de Verley nous a décidés à répéter les recherches antérieures en tenant compte des données fournies par Verley. A cet effet, nous avons employé la distillation dans le vide pour rectifier l'essence brute, vu que, suivant Verley, l'acétal méthylénique du phénylglycol est facilement décomposé par les acides organiques étendus qui, naturellement, pouvaient prendre naissance lors de la distillation dans un courant de vapeur d'une essence aussi riche en éthers que l'essence de jasmin.

C'est à dessein que nous allons décrire ici, non pas nos recherches antérieures instituées sur une grande quantité d'essence de jasmin, mais les expériences que nous avons faites, après la publication du travail de Verley, pour contrôler les résultats qu'il a obtenus.

Après avoir préparé synthétiquement l'acétal méthylénique du phénylglycol par condensation de celui-ci avec l'aldéhyde formique, comme l'indique Verley, nous avons fait avec cet acétal les expériences suivantes :

Tout d'abord, nous nous sommes assurés que l'acétal pouvait très facilement être distillé dans un courant de vapeur sans subir de décomposition. Pour distiller 10 grammes de phénylglycolméthylénacétal, il a fallu employer 210 grammes d'eau ; 9 grammes ont pu être enlevés directement à l'eau condensée, 1 gramme est resté en solution et a été extrait par l'addition de sel marin à la solution. Avec les différents agents chimiques, l'acétal s'est comporté de la manière suivante :

a) Action des alcalis sur l'acétal méthylénique du phénylglycol.

Expérience I. — 2 grammes d'acétal ont été bouillis pendant une demi-heure avec 10 centimètres cubes, 15 de potasse alcoolique normale et l'alcali en excès a été déterminé par titrage avec une solution normale d'acide sulfurique. Le titre de la potasse alcoolique n'a pas diminué et l'acétal a été récupéré, inaltéré.

Expérience II. — On a préparé un mélange de 95 °/₀ d'acétate de benzyle et de 5 °/₀ d'acétal méthylénique du phénylglycol, et on a saponifié 2 grammes de ce mélange au moyen de potasse alcoolique

normale. Le titrage de l'alcali en excès a accusé la présence de 94,8 % d'un éther (exprimé en acétate de benzyle). L'acétal n'a pas été attaqué par l'alcali. La présence de l'acétal dans la lessive était dénoncée par son odeur.

b) ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR L'ACÉTAL MÉTHYLÉNIQUE DU PHÉNYLGLYCOL.

Expérience III. — 2 grammes de cet acétal ont été chauffés à l'ébullition pendant quatre heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 100 grammes d'eau et 1 gramme d'acide oxalique. Au bout de ce temps, il s'est formé une solution presque claire. Celle-ci a été neutralisée, évaporée à siccité, et le résidu a été épuisé par l'éther chaud. De cette manière, on a récupéré 1 gramme environ de phénylglycol qui, purifié par dissolution dans l'éther et précipitation par l'éther de pétrole, possédait son point de fusion exact de 67 à 68°.

Dans une expérience parallèle avec la même quantité de phénylglycol, on a neutralisé à chaud par le carbonate de chaux, filtré, évaporé à siccité et épuisé par la benzine chaude. On a récupéré de cette manière 0,9 gr. de phénylglycol pur.

Expérience IV. — 5 grammes d'un mélange de 85,7 % d'acétate de benzyle, de 9,5 % d'acétal méthylénique du phénylglycol et de 4,8 % de linalol ont été bouillis pendant six heures avec 100 gr. d'eau et 1 gramme d'acide oxalique ; la solution a été neutralisée à chaud par le carbonate de chaux, filtrée, évaporée à siccité et le résidu a été épuisé par la benzine chaude. Dans ce cas aussi, la solution était claire par suite de la saponification de l'acétate de benzyle et de la formation d'alcool benzylique soluble. On a retiré 0,1 gr. de phénylglycol pur, tandis que la quantité d'acétal méthylénique employée dans cette expérience s'élevait à peine à 0,5 gr.

Il en résulte que la présence de quantités même très petites d'acétal méthylénique peut facilement être décelée dans les conditions que nous venons d'indiquer. Le phénylglycol qui résulte de la décomposition de l'acétal se reconnaît très facilement à sa cristallisation caractéristique et à la formation d'aldéhyde phénylacétique, par l'échauffement avec l'acide sulfurique étendu. L'odeur de l'aldéhyde phénylacétique est également très caractéristique.

Ces expériences montrent que l'acétal méthylénique du phénylglycol, existât-il en quantités minimes dans l'essence de jasmin, n'eût pu échapper à l'investigation, étant donné qu'il n'est pas attaqué par les alcalis alcooliques, tandis que l'acétate de benzyle, qui se trouve en si grandes quantités dans l'essence de jasmin et possède la même formule brute et à peu près le même point d'ébullition que l'acétal méthylénique du phénylglycol (218°), se décompose facilement par ébullition peu prolongée avec des alcalis alcooliques. D'autre part, la présence de l'acétal méthylénique est facile à déceler par sa décomposition au moyen d'acide oxalique en phénylglycol.

Ces faits établis, nous avons procédé à la recherche de l'acétal méthylénique du phénylglycol dans l'essence de jasmin, en opérant comme suit :

60 grammes d'essence de jasmin, obtenue par distillation dans le vide, ont été soumis à la distillation fractionnée dans le vide et ont fourni les fractions suivantes :

N°	Poids gr.	Point d'ébullition à la pression de 12 à 13 mm.	Densité à 15°	Rotation optique en tube de 100 mm.	Indice de saponification	Teneur en éthers exprimée en	
						Acétate de linalyle (p. m. 196) %	Acétate de benzyle (p. m. 150) %
1	11,1	Jusqu'à 96°	0,971	+ 7°30′	207,2	72,5	55,5
2	23,7	de 96 à 99,5	1,0005	+ 4°10′	257,6	88,7	69,4
3	16,5	99,5 à 101	1,0414	+ 2°	330,4	115,4	88,5
4	3,5	101 à 112	1,0530	+ 0°	324,6	113,6	87,0
5	2,7	112 à 180	1,0502	»	263 2	91,2	69,8
Résidu	3,0	» »	»	»	44,8	15,0	11,5

Les deux fractions réunies 2 et 3 correspondent bien à la fraction principale 100 à 101° (12 millimètres) étudiée par Verley (voir plus haut). Les différences de point d'ébullition proviennent de ce que Verley n'a opéré que sur 19 grammes, et que, par conséquent, le danger de surchauffe était plus grand dans son expérience que dans la nôtre. Dans quelques-unes de nos expériences, ces deux fractions ont été réunies, dans d'autres, elles ont été étudiées séparément.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, lorsqu'on saponifie des mélanges d'acétate de benzyle et de 5 à 10 % d'acétal méthylénique du phénylglycol, la présence de cet acétal dans le produit de saponification neutre se reconnaît par son odeur caractéristique. Nous avons donc fait, avec les fractions 2 et 3, les expériences de dédoublement suivantes :

I. ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE.

Expérience a. — En saponifiant 12 grammes de la fraction 2 par 80 centimètres cubes de potasse alcoolique normale et distillant le produit de saponification en solution alcaline avec la vapeur d'eau, nous avons obtenu 4 grammes environ d'une huile qui sentait le linalol, mais aucunement l'acétal méthylénique du phénylglycol.

Expérience b. — D'une manière analogue 8,2 gr. de la fraction 3 ont été saponifiés et soumis à la distillation avec la vapeur d'eau. La portion distillée trouble ne se clarifie pas par le repos, et son odeur

ne rappelle en rien celle de l'acétal méthylénique. Les portions distillées 2 et 3 réunies ont été épuisées à six reprises par l'éther. En raison de la grande solubilité de l'alcool benzylique dans l'eau, il est impossible d'extraire ainsi la totalité du produit de saponification neutre.

II. Dédoublement par l'acide oxalique étendu.

Expérience c. — 10 grammes de la fraction 2 ont été soumis à l'ébullition pendant six heures avec 500 grammes d'eau et 5 grammes d'acide oxalique, la solution chaude a été neutralisée par le carbonate de chaux, filtrée et évaporée à siccité. On a obtenu ainsi 2 grammes d'un résidu hygroscopique composé essentiellement de carbonate de chaux, de peu d'oxalate de chaux et de beaucoup d'acétate de chaux. L'extraction par l'éther et par la benzine a fourni des traces impondérables d'un produit résineux dont le point de fusion même n'a pu être déterminé.

Expérience d. — 4 grammes de la fraction 3 ont été bouillis pendant six heures avec 200 grammes d'eau et 2 grammes d'acide oxalique, comme dans la précédente expérience, et dans le produit de la réaction on a recherché le phénylglycol. L'extraction à l'éther et à la benzine a fourni des traces à peine visibles d'une résine brune.

Expérience e. — Les produits de saponification *neutres*, obtenus dans les expériences *a* et *b* par l'extraction de l'eau de distillation et du résidu alcalin, ont été réunis et soumis à la distillation fractionnée à la pression ordinaire. Etant donné que l'acétal méthylénique du phénylglycol n'est pas attaqué par les alcalis et bout à 218°, il devrait se retrouver dans la dernière fraction des produits de saponification formés par un peu de linalol (point d'ébullition, 198°), de grandes quantités d'alcool benzylique (point d'ébullition 205 à 206°) et de très petites quantités d'autres produits. La distillation de 14 grammes de produits de saponification neutres a fourni les fractions suivantes :

1°	. . . . 202°	1,8 gr.
2°	. . . . 202 à 205°	8,9 gr. ; densité 0,994 à 15°
3°	. . . . . au-dessus de 205°	3,3 gr.
		14,0 gr.

La fraction 3 a été bouillie pendant six heures avec 170 grammes d'eau et 1,7 gr. d'acide oxalique, et la solution a été traitée comme il a été décrit plus haut. Elle ne contenait pas trace de phénylglycol.

Expérience f. — Pour rendre encore plus rigoureuse la recherche de l'acétal méthylénique du phénylglycol dans l'essence de jasmin, nous avons fait l'expérience suivante :

Nous avions à notre disposition 100 grammes environ d'une fraction provenant de nos recherches antérieures sur l'essence de jasmin, et obtenue par distillation fractionnée à la pression de 3 à 4 millimètres, et répétée quatre fois, de 800 grammes environ d'essence non saponifiée et distillation ultérieure des fractions à la pression ordinaire, avec emploi de déflegmateurs. La fraction en question possédait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition : 216 à 219° ; densité : 1,051 à 15°.

Rotation optique en tube de 100 millimètres : 10°

Indice de saponification : 352,8 = 94,13 °/₀ d'acétate de benzyle.

A l'analyse, 0,1642 gr. de substance ont fourni 0,4391 gr. CO^2 et 0,1132 gr. H^2O.

	C	72,00 °/₀	H	6,66 °/₀
Théorie : $C^9H^{10}O^2$	C	72,93 °/₀	H	7,66 °/₀

Si l'essence de jasmin renferme, même à l'état de trace, l'acétal méthylénique du phénylglycol, c'est dans cette fraction que l'acétal devait se retrouver.

20 grammes de cette fraction ont été soumis à l'ébullition pendant sept à huit heures avec 1 kilogramme d'eau et 10 grammes d'acide oxalique. Peu soluble au début, l'huile s'est dissoute peu à peu au fur et à mesure que la saponification avançait. La solution, neutralisée par le carbonate de chaux et filtrée, a été évaporée aux deux tiers, filtrée de nouveau pour séparer l'acétate de chaux et l'oxalate de chaux déposés, et la portion filtrée claire a été évaporée à siccité. On a obtenu ainsi 6,7 gr. d'un résidu complètement sec, très hygroscopique et contenant de grandes quantités d'acétate de chaux. Ce résidu a été épuisé deux fois par l'éther chaud et deux fois par la benzine bouillante. L'éther a extrait une trace d'une substance blanche dont la quantité était insuffisante pour la détermination du point de fusion. La benzine bouillante a extrait une trace d'une substance jaunâtre à structure cristalline indistincte. Les quantités de ces substances étaient impondérables. Les deux substances réunies formaient un léger enduit sur un verre de montre. Ces substances étaient peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud et précipitables par l'eau de leur solution alcoolique. Elles n'étaient donc pas constituées par du phénylglycol qui est très soluble dans l'alcool et l'eau.

Dans cette dernière expérience, nous avons opéré sur plus de quarante fois la quantité d'essence employée par Verley dans ses recherches ; néanmoins nous n'avons pu y découvrir trace de phénylglycol. Si l'on considère que la présence du phénylglycol est facile à déceler, même lorsqu'on emploie de petites quantités d'acétal méthylénique du phénylglycol, les expériences qui précèdent conduisent à la conclusion suivante :

L'huile essentielle des fleurs de jasmin ne renferme pas trace d'acétal méthylénique du phénylglycol, que Verley considère comme le principe odorant du jasmin.

Il nous reste à exposer les faits constatés déjà il y a des années, et qui montrent que les éthers de l'essence de jasmin sont constitués pour la plus grande partie par l'acétate de benzyle.

La fraction 2, point d'ébullition 202 à 205°, obtenue dans l'expérience *c*, a donné à l'analyse les nombres suivants :

o gr. 1418 de substance ont fourni o gr. 4034 CO^2 et o gr. 1162 H^2O
C 77,77 %; H 7,40 %
Théorie : C^7H^8O C 77,59 %; H 9,10 %

Ces nombres montrent que la saponification des fractions 2 et 3 a fourni un alcool benzylique qui n'était pas pur, ce qui n'était pas inattendu, étant donnés les points d'ébullition peu nets des fractions saponifiées et non saponifiées.

L'essence de jasmin renferme aussi des quantités notables de linalol ou de ses éthers, fait qui avait déjà été constaté par Verley.

A moins d'opérer sur de grandes quantités d'essence, il est impossible d'effectuer la séparation exacte de l'acétate de benzyle d'avec les autres substances contenues dans l'essence de jasmin. Nous reviendrons donc plus loin aux expériences que nous avons faites avec des quantités plus grandes d'essence. Le fait que la majeure partie de la fraction 202 à 205° était constituée en grande partie par de l'acétate de benzyle ressort des expériences suivantes :

1° 1 gramme de la fraction a été agité à froid avec une solution à 4 % de permanganate de potasse jusqu'à ce que cette solution ait cessé d'être décolorée, le mélange a été filtré, la portion filtrée a été évaporée et traitée par l'acide chlorhydrique. On a obtenu ainsi 0,6 gr. d'acide benzoïque, avec le point de fusion de 121°,5.

2° L'oxydation de la fraction par l'acide chromique a fourni des quantités considérables d'aldéhyde benzoïque.

3° En chauffant 2 grammes de la fraction en question avec 3 grammes d'acide acétique glacial et 0,6 gr. d'acide sulfurique au bain-marie, il s'est formé, à côté des produits de décomposition du linalol, des quantités considérables d'acétate de benzyle reconnaissable à son odeur caractéristique.

D'autre part, les expériences suivantes montrent que, dans la saponification des fractions 2 et 3 (expériences *a* et *b*), il se forme des quantités d'acide acétique correspondant aux éthers en présence.

Les lessives alcalines résultant de la saponification des fractions 2 et 3 ont été évaporées à siccité dans un courant d'anhydride carbonique, les sels ont été traités par de l'acide phosphorique en excès et distillés dans un courant de vapeur tant que la portion distillée présentait une réaction acide. La portion distillée a été additionnée d'eau de manière à former 1 litre.

100 centimètres cubes de la portion distillée ont exigé 8,9 cc. de potasse alcoolique normale pour être neutralisés. Une expérience de contrôle a donné le même résultat. Il en résulte que la portion distillée renfermait 5,34 gr. d'acide libre exprimé en acide acétique.

250 centimètres cubes de la portion distillée ont été traités par la potasse alcoolique jusqu'à réaction presque neutre, le liquide a été concentré et traité par l'azotate d'argent. Le sel argentique qui cristallisait en aiguilles a donné à l'analyse les nombres suivants :

o gr. 2962 de substance ont fourni o gr. 1900 Ag = 64,15 % Ag
Théorie : $C^2H^3O^2$ Ag = 64,67 % Ag

La saponification des fractions 2 et 3 donne par conséquent, comme produits principaux, de l'alcool benzylique (accompagné de petites quantités de linalol) et de l'acide acétique. Il en résulte que ces fractions se composent principalement d'acétate de benzyle et d'acétate de linalyle.

Dans ses expériences d'oxydation, Verley a bien dû obtenir les résultats qu'il a décrits (formation d'aldéhyde benzoïque, d'aldéhyde formique et d'acide benzoïque), attendu que l'oxydation de l'acétate de benzyle conduit aux mêmes résultats que celle de l'acétal méthylénique du phénylglycol. Il en est autrement des expériences de dédoublement par l'acide oxalique. Comme nous l'avons dit plus haut, en opérant sur quarante fois la quantité d'essence employée par Verley, nous n'avons pu découvrir trace de phénylglycol, bien que rien ne soit aussi facile que d'en déceler la présence. Nous n'avons pas deviné quelle était la nature du produit de dédoublement obtenu par Verley et possédant le point de fusion de 63°, n'en ayant pas obtenu une quantité suffisante pour une détermination de point de fusion. Les preuves que Verley apporte à l'appui de l'existence de l'acétal méthylénique du phénylglycol dans l'essence de jasmin ne nous sont donc pas compréhensibles. Mais là se borne le but que nous nous sommes proposé, et qui était de relever l'inexactitude des assertions de Verley, afin d'empêcher celles-ci de passer dans la littérature chimique comme autant de faits acquis.

Quant à la question de savoir quels sont les principes odorants de l'essence de jasmin, il est bien certain que la présence de grandes quantités d'acétate de benzyle et d'éthers terpéniques est de la plus haute importance pour l'arome général de l'essence de jasmin. Mais les principes qui donnent à celle-ci sa valeur et son parfum spécial sont deux corps qui ne constituent ensemble que 5 % environ de l'essence, et qui ne se rattachent ni à l'acétate de benzyle, ni à l'acétal méthylénique du phénylglycol.

Etant donnée la faible teneur en ces corps des fleurs de jasmin — 1 000 kilogrammes de fleurs fournissent environ 25 grammes de chacun de ces principes — et le parfum pénétrant de chaque fleur de jasmin, il est facile de se rendre compte de l'intensité extraordinaire de l'odeur dont ces corps sont doués. La description de ceux-ci fera l'objet d'une publication ultérieure.

Deuxième mémoire.

Nous avons montré plus haut que l'essence de jasmin, comme la plupart des autres huiles essentielles, est formée par une série de composés, qui ne se rattachent pas les uns aux autres au point de vue de leur constitution.

Nous avons fait ressortir en outre que, rien que pour isoler et caractériser les principales parties

constitutives de l'essence de jasmin, il fallait opérer sur de grandes quantités d'essence, sans parler des principes odorants proprement dits qui se trouvent dans l'essence en proportions minimes et dont l'étude exige des quantités relativement énormes de matière première.

En cherchant à se rendre compte de la composition si complexe de cette sorte d'huiles essentielles, on se heurte à deux difficultés. D'une part, certaines parties constitutives, auxquelles il faut attribuer le parfum spécial de l'essence, y sont contenues en quantités tellement minimes qu'elles échappent à l'étude ou ne peuvent être isolées que si l'on dispose de grandes quantités de matériaux souvent très coûteux. Comme exemple, on peut citer l'essence de roses. D'autre part, quand même on connaît toutes les parties constitutives d'une essence, la détermination quantitative de celles-ci est très difficile, et souvent impossible. Or, la connaissance exacte des rapports quantitatifs est la condition première de toute tentative de reproduction d'un corps naturel en partant de ses parties constitutives déterminées par l'analyse. Car tout changement apporté à la proportion de différents éléments constitutifs d'une essence doit nécessairement modifier le parfum de celle-ci.

C'est pour cette raison que, dans nos recherches sur l'essence de jasmin, nous nous sommes efforcés de déterminer quantitativement non seulement les principes essentiels qui ne se trouvent qu'en très petites quantités, mais encore les autres parties constitutives qui forment la base de l'essence.

Pour isoler les alcools et les éthers, on a soumis à la distillation fractionnée, à la pression de 3 à 4 millimètres, et quatre fois répétée, 800 grammes d'essence de jasmin qui avait une densité de 1,013 à 15°, une rotation optique de + 3°50′ et une teneur en éthers de 70,3 °/₀ (exprimée en acétate de benzyle). Les fractions ainsi obtenues ont de nouveau été soumises à la distillation fractionnée à la pression ordinaire, avec emploi de déflegmateur. Comme, dans cette dernière distillation, la température s'est élevée à 225°, on a continué de distiller le résidu dans le vide.

TABLEAU I

N°	Poids gr.	Point d'ébullition	Densité	Rotation optique en tube de 100 mm.	Teneur en éthers exprimée en acétate de benzyle (p. m. 150) °/₀
1	17,2	Jusqu'à 203°	0,931	+ 8°15′	37,13
2	45,4	de 203 à 205°	0,929	+ 9°50′	37,13
3	61,6	205 à 207°	0,938	+ 8°47′	37,38
4	79,1	207 à 209°	0,963	+ 6°47′	55,25
5	54,1	209 à 211°	0,981	+ 5°54′	63,75
6	88,3	211 à 212°,5	0.999	+ 4°25′	72,76
7	136,5	212,5 à 214°	1,032	+ 1°50′	86,76
8	88.3	214 à 216°	1,045	+ 0°40′	93,38
9	98,3	216 à 519°	1,051	± 0°	99,13
10	34.1	219 à 225°	1,047	± 0°	91,71
11	19,1	80,5 à 90° (3 à 4 mm.)	1,033	± 0°	81,38
12	76	Résidu bouillant à la température de 80 à 90° à la pression de 3 à 4 mm.			

Il résulte de ce tableau que toutes les fractions obtenues par la distillation de l'essence de jasmin renferment des quantités notables d'éthers. Les dernières fractions présentent des indices de saponification tellement élevés qu'elles doivent être constituées presque exclusivement par des éthers.

La moitié de chaque fraction a été saponifiée par la potasse alcoolique, la lessive de saponification a été jetée dans l'eau, et la solution alcaline a été épuisée pendant une journée par l'éther dans l'appareil à extraction de Hagemann. Les solutions éthérées des produits de saponification neutres des fractions 1 + 2, 3 + 4, 5 + 6 + 7 et 8 + 9 + 10 + 11 ont été réunies, soigneusement séchées sur du sulfate de soude anhydre, de la chaux vive et de la potasse caustique ; l'éther a été chassé et le résidu a été soumis à la distillation dans un ballon Ladenburg muni de trois boules pour éliminer complètement l'alcool. Les produits de saponification neutres ainsi obtenus ont été pesés et soumis à la distillation fractionnée après détermination de la densité. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

PRODUITS DE SAPONIFICATION NEUTRES DE L'ESSENCE DE JASMIN

Moitié des fractions	Poids gr.	Densité	Points d'ébullition à 760 mm. de pression: 197 à 200° gr.	200 à 202° gr.	202 à 204° gr.	204 à 206° gr.	206 à 208° gr.	Au-dessus de 208° gr.
1 + 2.	2,15	0,923	13,8	4,1	0,9	1,0	0,2	1,5
3 + 4.	53,3	0,943	24,4	22,4	3,8	1,3	0,8	0,6
5 à 7.	101,0	1,004	3,0	12,0	58,7	21,7	2,0	3,6
8 à 11.	80,0	»	»	»	»	64,1	9,7	6,2
Total	255,8	»	41,2	38,5	63,4	88,1	12,7	11,9
Densité à 15°			0,925	0,949	0,989	1,025	1,025	

Les fractions présentant le même point d'ébullition et obtenues dans la distillation fractionnée des produits de saponification neutres ont été réunies et ont donné le poids total indiqué dans le tableau, Ces fractions réunies ont été soumises à six reprises à la distillation fractionnée très *lente* dans un ballon muni d'un déflegmateur. Les fractions ainsi obtenues présentaient alors les propriétés suivantes :

TABLEAU III

Fractions	Point d'ébullition	Poids gr.	Densité à 15°	Rotation optique	Teneur moy. en alcool benzylique %
1a.	196 à 197°	10,5	0,916	+ 10°	
2a.	197 à 197°,5	34,9	0,922	+ 10°30′	
3a.	197,5 à 198°	12,9	0,932	+ 9°40′	45
4a.	198 à 199°	16,3	0,943	+ 8°45′	
5a.	199 à 200°	16,0	0,960	+ 7°50′	
6a.	200 à 202°	17,9	0,983	+ 5°45′	
7a.	202 à 203°	9,0	1,007	+ 3°18′	75
8a.	203 à 204°	16,0	1,025	+ 2°	
9a.	204 à 205°	66,8	1,041	+ 0°40′	
10a.	205 à 206°	39,1	1,047	+ 0°20′	
11a.	206 à 210°	9,8	1,038	+ 0°	97
12a.	210 à 230°	3,3	»	»	
Résidu. . . .		1,0			
Perte		2,8			

Ces nombres montrent que la distillation des fractions saponifiées de l'essence de jasmin ne fournit pas de produits possédant les points d'ébullition et les propriétés des terpènes. L'essence de jasmin ne renferme pas de grandes quantités de terpènes.

Les quatre premières fractions accusaient d'une manière très prononcée l'odeur du linalol. Les fractions acétylées au moyen d'anhydride acétique possédaient l'odeur de l'acétate de benzyle et de l'acétate de linalyle. Bien que les fractions en question présentent d'une manière très constante le point d'ébullition de 197 à 199°, leur densité montre qu'on n'a pas réussi à obtenir une fraction ayant les propriété du linalol — densité 0,867 à 0,875. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que l'alcool benzylique, qui constitue la principale portion de chaque fraction, a un point d'ébullition très voisin (206°).

Comme il semblait impossible d'effectuer la séparation mécanique du linalol et que, en l'état actuel de nos connaissances sur le linalol, la recherche *directe* de cet alcool dans les fractions n'offrait aucune chance de succès, il ne nous restait qu'à tenter de démontrer indirectement sa présence dans les fractions et de le doser d'une manière également indirecte. Les fractions étant dextragyres, et contenant probablement du linalol droit, nous avons cherché à le caractériser par transformation en terpinéol gauche d'après la méthode de Stephan (1).

25 grammes de la fraction 2 (point d'ébullition, 197 à 197°5) ont été traités par 25 grammes d'acide formique concentré, en petites portions à la fois. Par suite de la présence de l'alcool benzylique qui n'est attaqué que très lentement par l'acide formique à froid, la réaction a été beaucoup moins violente qu'avec le linalol pur. La température du mélange ne s'est élevée que lentement de 19 à 25°, de telle sorte qu'il était inutile de refroidir le liquide. Après trois heures de repos, la solution a été jetée dans de l'eau, l'huile soutirée a été agitée avec du bicarbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, et séchée. Le produit de la réaction neutre (289) avait une densité de 0,275 à 15°, une rotation optique de 0°50′ et un indice de saponification de 242,2. L'huile a été saponifiée par la potasse alcoolique en excès, et la solution alcaline a été précipitée par l'eau. En raison de sa grande solubilité, l'alcool benzylique reste en majeure partie dissous dans l'eau alcaline alcoolisée. L'huile soutirée a été séchée et soumise à la distillation fractionnée à la pression ordinaire. Voici les fractions obtenues :

		Poids gr.	Densité à 15°	Rotation
1	Jusqu'à 211°	1,6	(contenant de grandes quantités d'eau et d'alcool)	
2	de 211 à 217°	3,0	0,918	— 0°40° (en tube de 50 mm.)
3	217 à 225°	4,2	0,920	— 2°20′ (— —)
4	225 à 310°	2,9	0,912	— 3°50′ (— —)
	Résidu	4,3		+ 1°30 (— —)

Au cours de la réaction, une grande portion du produit a apparemment subi une polymérisation, car la majeure partie de la portion distillée bouillait à une température très élevée et laissait un résidu épais. La question de savoir si la formation de fractions lévogyres qui, par leur odeur, rappellaient un peu le terpinéol, peut être considérée comme une preuve à l'appui de la présence du linalol *droit*, ne saurait encore être résolue définitivement. En tout cas, l'expérience ne dit rien contre la présence de cet alcool.

38 grammes des 4 premières fractions ont été agités avec 20 grammes d'acide chromique, 38 grammes d'acide sulfurique concentré et 800 grammes d'eau (2) et le mélange a ensuite été chauffé au bain-

(1) *Journ. prakt Ch.*, t. LVIII, p. 119.
(2) Tiemann. — *Berichte*, t. XXXI, p. 334.

marie. En distillant le mélange dans un courant de vapeur, on a obtenu 20 grammes d'une huile qui, soumise à la distillation fractionnée à la pression ordinaire, a fourni les fractions suivantes :

		Poids gr.	Densité	Rotation
1	179 à 185°	7,8	0,945	+ 1°35′
2	185 à 195°	6,4	0,950	+ 1°30′
3	195 à 210°	6,1	0,948	+ 1°40′
4	210 à 250°	2,3	»	»
Résidu		3,4		
Total		26,0		

La fraction 4 sentait nettement le citral, les premières fractions renfermaient beaucoup d'aldéhyde benzoïque. Etant donné la grande teneur en alcool benzylique des fractions employées pour l'expérience d'oxydation et le faible rendement en citral du linalol (1), on conçoit que le résultat obtenu n'ait pas été bien net : nouvelle preuve de la difficulté que l'on éprouve à démontrer directement la présence du linalol, dont la présence était cependant certaine à cause de l'odeur caractéristique des fractions en question et de leurs dérivés acétylés.

En dehors du linalol, les produits de saponification neutres ne contenaient que de l'alcool benzylique en très grande quantité. Les propriétés de ces fractions mentionnées plus haut montrent clairement qu'elles ne renfermaient point d'autres substances de nature alcoolique (géraniol, terpinéol) en quantités tant soit peu appréciables.

Il serait très important de pouvoir doser les deux alcools. Mais, le dosage direct du linalol étant impossible, nous avons dû nous contenter du dosage de l'alcool benzylique dans les fractions. Comme nous l'exposerons plus loin, la manière dont les deux alcools se comportent avec une solution étendue et froide de permanganate de potasse peut servir de base à un procédé de dosage de l'alcool benzylique à côté du linalol. Pour simplifier l'opération, le dosage a été effectué sur quatre fractions réunies. L'oxydation de 10 $^0/_0$ des fractions 1 à 12 à fourni les résultats suivants :

Fractions	Quantités employées de chaque fraction gr.	KMnO⁴ employé — Poids absolu gr.	KMnO⁴ employé — Par gramme de substance gr.	Acide benzoïque obtenu gr.
1 à 4	1,0 + 3,5 + 1,3 + 1,6	17	2,3	3,4
5 à 8	1,6 + 1,8 + 0,9 + 1,6	13,45	2,28	4,9
9 à 12	6,6 + 3,9 + 1,0 + 0,3	19,0	1,61	13,0

Ces données permettent de calculer la teneur moyenne en alcool benzylique des fractions, teneur indiquée dans le tableau III. En admettant que le résidu soit constitué essentiellement par du linalol, on arrive à la conclusion que les produits de saponification neutres de l'essence de jasmin se composent d'environ 80 $^0/_0$ d'alcool benzylique et d'environ 20 $^0/_0$ de linalol et autres substances aisément décomposables par le permanganate de potasse.

Pour étudier les *produits de saponification acides* de l'essence de jasmin, les lessives alcalines purifiées par l'éther ont été évaporés à siccité, les résidus ons été dissous dans l'eau, les solutions ont été saturées par l'acide carbonique et épuisées par l'éther. Les extraits éthérés ont fourni des phénols dont il sera question dans un mémoire ultérieur.

Nous avons déjà montré plus haut que les solutions débarrassées des phénols renfermaient des quantités d'acétate de potasse équivalentes aux éthers contenus dans l'essence de jasmin. La question de savoir si, à côté de l'acide acétique, il existe d'autres acides dans l'essence, sera résolue par l'étude que nous nous proposons de faire des grandes quantités de sels provenant de la saponification et qui sont en notre possession.

La seule conclusion directe qu'on puisse tirer des recherches qui précèdent, c'est que l'essence de jasmin renferme de grandes quantités d'acétate de benzyle. Mais ces recherches ne nous donnent aucune indication sur la question de savoir si l'essence renferme de l'acétate de linalyle, ou si le linalol des portions saponifiés préexiste dans l'essence, ou enfin si le linalol, l'acétate de linalyle et l'alcool benzylique libre existent dans l'essence à côté de l'acétate de benzyle.

Cependant, l'élucidation de cette question est de la plus haute importance pour la connaissance de la composition de l'essence de jasmin. Comme, jusqu'à présent, nous n'avons découvert dans les fractions qui nous occupent que du linalol et de l'alcool benzylique, d'une part, et de l'acide acétique, d'autre part, il s'agissait, pour résoudre la question, de trouver une méthode permettant de doser *le linalol, l'alcool benzylique, l'acétate de linalyle et l'acétate de benzyle* l'un à côté de l'autre. La manière dont ses corps se comportent avec le permanganate de potasse en solution étendue et froide permet d'effectuer ce dosage.

(1) Tiemann. — *Loc. cit.*

Alcool benzylique et permanganate de potasse.

La pureté de l'alcool benzylique employé pour l'expérience d'oxydation a été vérifiée par la densité de celui-ci et par son éthérification. La densité de l'alcool était de 1,0775 à 15°. Acétylé au moyen d'anhydride acétique, il a fourni 28 °/₀ d'acétate de benzyle. Son point d'ébullition était situé à 205°.

Pour s'assurer que l'alcool benzylique peut être transformé quantitativement en acide benzoïque et dosé sous cette forme, 6,5 gr. d'alcool benzylique suspendus dans 100 centimètres cubes environ d'eau ont été agités avec 12,7 gr. de permanganate de potasse en solution à 3 °/₀ (2 atomes d'oxygène). L'oxydation était terminée au bout d'un certain temps. La solution a été filtrée, le résidu a été bien lavé, et les liquides réunis ont été fortement concentrés et acidulés. On a recueilli de cette manière 6,9 gr. d'acide benzoïque (point de fusion 121°5) au lieu des 7,3 gr. exigés par la théorie. La méthode que nous venons de décrire peut donc servir pour le dosage relativement exact de l'alcool benzylique.

Linalol et permanganate de potasse

Le linalol employé pour l'oxydation a été obtenu par distillation fractionnée des produits de saponification de grandes quantités d'essence de linalol. Il bouillait de 198 à 198°5, sa densité était de 0,867 à 15°,5 sa rotation de 10°40′ (en tube de 100 millimètres).

9,2 gr. de ce linalol ont été mis en suspension dans une petite quantité d'eau et traités lentement par 12,7 gr. de permanganate de potasse (2 atomes d'oxygène) en solution à 3 °/₀. Le mélange a été agité et refroidi au début par la glace.

L'oxydation terminée, 2,2 gr. de linalool inaltéré ont pu être récupérés par distillation dans un courant de vapeur. Le liquide filtré a été concentré et acidulé. Il a fourni ainsi de l'acide carbonique, de l'acide acétique, et une petite quantité d'un acide huileux et soluble dans l'eau, mais, par contre, point d'acides *solides* dont la présence pourrait entacher d'erreur les résultats du dosage par oxydation des mélanges de linalol et d'alcool benzylique.

Pour étudier la manière dont se comporte le linalol avec un excès de permanganate, excès qui ne saurait être évité quand on a affaire à des mélanges de composition inconnue, 15 grammes de linalol ont été agités, d'abord avec du permanganate en solution à 3 °/₀, ensuite avec du permanganate en poudre jusqu'à ce que la coloration se soit maintenue pendant un certain temps. On a employé ainsi 93 grammes de permanganate de potasse. Le linalol a disparu entièrement et le produit d'oxydation renfermait de l'acide carbonique, de l'acide acétique, mais point d'acides solides.

Acétate de linalyle et permanganate de potasse

L'acétate de linalyle n'a pas encore été obtenu jusqu'à présent à l'état pur. Mais comme le produit que l'on obtient en faisant bouillir le linalool avec l'anhydride acétique renferme, à côté de l'acétate de linalyle, du linalol, du géraniol et du terpinéol ou leurs éthers — corps dont la présence devait aussi entrer en ligne de compte dans les expériences qui seront décrites plus loin — le produit en question nous a paru suffisamment bon pour l'expérience d'oxydation. Pour le préparer, nous avons procédé de la manière suivante :

50 grammes de linalol pur, 120 grammes d'anhydride acétique et 25 grammes d'acétate de soude anhydre ont été bouillis pendant deux heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; le produit de la réaction a été jeté dans l'eau, et l'huile qui s'est séparée a été lavée avec de l'eau, avec une solution de bicarbonate de soude, encore une fois avec de l'eau, et séchée. Le produit ainsi obtenu avait un indice de saponification de 168,5 et renfermait par conséquent 59 °/₀ d'acétate de linalyle et d'éthers isomères. Avec ce produit, nous avons fait l'expérience suivante :

15 grammes d'huile ont été agités avec une solution à 3 °/₀ de permanganate de potasse et ensuite avec du permanganate de potasse en poudre, — le mélange ayant été refroidi au début — jusqu'à coloration persistante ; 113 grammes de permanganate ont été employés. La totalité de produit mis en réaction a été oxydée. Les produits d'oxydation étaient constitués par de l'acide carbonique, de l'acide acétique et 0,2 gr. environ d'un acide huileux et soluble dans l'eau. L'acétate de linalyle ou plutôt les mélanges de linalol, d'acétate de linalyle, d'acétate de géranyle et d'acétate de terpinyle se comportent donc avec le permanganate de potasse comme le linalol libre.

Acétate de benzyle et permanganate de potasse

A l'inverse de l'acétate de linalyle, de ses isomères, du linalol et de l'alcool benzylique, l'acétate de benzyle n'est pas attaqué à froid par le permanganate de potasse, surtout en l'absence d'alcalis caustiques qui, naturellement, saponifient l'acétate de benzyle et le dédoublent en produits facilement oxydables par le permanganate de potasse à froid. Lorsqu'on agite l'acétate de benzyle avec une solution de permanganate de potasse, même pendant une demi-journée, des traces seulement de permanganate sont réduites, et, si l'on opère dès le début en solution acide, la réaction est tout à fait nulle.

En se référant à ce qui a été dit plus haut, on voit combien est différente la manière dont l'alcool benzylique et le linalol, de même que leurs éthers, se comportent avec le permanganate de potasse. Le linalol (de même que ses isomères) et l'acétate de lynalyle sont oxydés par le permanganate en acides gras inférieurs. L'alcool benzylique fournit, comme produit d'oxydation, presque quantitativement de l'acide benzoïque, qui peut être facilement dosé : enfin l'acétate de benzyle reste inattaqué. On peut donc prendre cette particularité pour base d'un procédé de dosage des quatre corps en question. On n'a qu'à traiter le mélange de ces corps par le permanganate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune réaction. Le poids de la portion non attaquée et la saponification de celle-ci indiquent la quan-

tité d'acétate de benzyle. Le poids de l'acide benzoïque formé indique la quantité d'alcool benzylique qui préexistait dans le mélange.

On calcule la teneur en acétate de linalyle en déterminant (avant l'oxydation) la teneur totale du mélange en éthers (exprimée en acétate de benzyle) et déduisant ensuite la quantité d'acétate de benzyle établie directement par l'oxydation. La différence, multipliée par le quotient des poids moléculaires de l'acétate de linalyle et de l'acétate de benzyle :

$$\frac{196}{150} = 1,307,$$

donne directement la quantité d'acétate de linalyle. Le linalol, ainsi que les autres substances qui se comportent avec le permanganate de potassse comme le linalol, sont déterminés par différence.

Comme le montrent les expériences suivantes, cette méthode donne de très bons résultats.

Dosage de l'alcool benzylique et de l'acétate de benzyle

L'acétate de benzyle employé possédait le point de fusion exact de 215 à 216°, sa densité était de 1,060. La saponificatiou a accusé presque 99 % d'acétate de benzyle. Cette petite différence était due à l'humidité.

6,5 gr. d'alcool benzylique et 9 grammes d'acétate de benzyle ont été mis en suspension dans une petite quantité d'eau et agités avec 12,7 gr. de permanganate de potasse en solution à 3 %, après addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique pour rendre le milieu neutre. Au bout de 2 heures, le permanganate a été complètement réduit. Comme le permanganate ajouté de nouveau est resté inattaqué, même au bout de quelques heures, le produit de réaction a été traité comme il sera décrit plus loin. La quantité d'acide benzoïque formé s'élevait à 7,1 gr. = 97,3 % de la quantité théorique; celle de l'acétate de benzyle non attaqué s'élevait à 8,4 gr. = 94,4 % de la quantité théorique. Le fait que l'acétate de benzyle était presque pur ressort de la saponification de cet éther, qui a accusé 98,3 % d'acétate de benzyle. La densité du produit était de 1,061 au lieu de 1,060.

Analyse quantitative d'un mélange d'alcool benzylique, d'acétate de benzyle, de linalol et d'acétate de linalyle

Pour s'assurer que la nouvelle méthode pouvait être employée pour l'analyse de ce mélange qui nous intéressait particulièrement, nous avons préparé un mélange de 30 % d'alcool benzylique, de 50 % d'acétate de benzyle, de 10 % de linalol et de 10 % d'acétate de linalyle brut (contenant 57 % d'éthers).

La saponification d'une portion du mélange a donné, comme indice de saponification, le nombre 201, tandis que, d'après les indices de saponification particuliers et la teneur en éthers du mélange, l'indice de saponification global devait être de 200,2.

Avant de parler des résultats de l'oxydation, nous allons décrire la méthode que nous avons employée dans toutes ces expériences d'oxydation.

L'oxydation a toujours été conduite en milieu autant que possible neutre. A cet effet, les mélanges ont été traités par les quantités nécessaires d'acide sulfurique étendu. La température, surtout au début, a été régulièrement maintenue à 15-20° au moyen de glace. Le permanganate a été ajouté, d'abord en solution à 3 %, ensuite en poudre, et toujours par petites quantités à la fois, jusqu'à ce que la coloration ait persisté pendant 1 heure environ.

Le permanganate en excès a été détruit par le bisulfite de soude, et le liquide résultant de l'oxydation a été épuisé à trois ou quatre reprises par l'éther avant d'être filtré. L'addition de petites quantités de bisulfite facilite l'extraction par l'éther. Les extraits éthérés ont été agités avec une solution étendue de soude caustique, ce qui a eu pour résultat d'éliminer les produits d'oxydation acides.

La solution éthérée, qui ne devait plus contenir que les produits d'oxydation neutres, a été bien lavée à l'eau, soigneusement séchée au moyen de chlorure de calcium pulvérisé, et placée dans un petit ballon taré. L'éther chassé, le ballon a été chauffé à 40° dans le vide jusqu'à poids constant. Le résidu était formé par l'acétate de benzyle.

Les liquides alcalins, provenant de la neutralisation des extraits éthérés, ont été ajoutés aux produits d'oxydation épuisés par l'éther, le tout a été légèrement alcalinisé, filtré, et, dans la portion filtrée, fortement concentrée et débarrassée des sels minéraux par l'addition de grandes quantités d'alcool, l'acide benzoïque a été isolé comme à l'ordinaire.

Le traitement de 20 grammes du mélange en question a fourni 9,8 gr. d'acétate de benzyle = 98 % de la quantité théorique, et contenant 99,4 % d'éther. La quantité d'acide benzoïque s'élevait à 6,6 gr. = 97,5 % de la quantité théorique.

Ces nombres montrent que notre méthode d'analyse indique assez exactement la teneur en acétate de benzyle et alcool benzylique du mélange. L'erreur ne dépasse pas 2 à 4 %.

Analyse quantitative des fractions de l'essence de jasmin

L'analyse quantitative des fractions indiquées dans le tableau I a montré que celles-ci étaient composées principalement de linalol, d'acétate de linalyle, d'acétate de benzyle et d'alcool benzylique. Les autres substances contenues dans l'essence de jasmin sont complètement oxydées par le permanganate en acides entièrement solubles dans l'eau. La présence de ces substances, de même que celle d'alcools terpéniques autres que le linalol, ne constitue pas une source d'erreur dans l'analyse quantitative des fractions.

Le tableau IV donne les résultats de l'oxydation des fractions indiquées dans le tableau I. Ce qui

offre un intérêt particulier dans ce tableau, c'est le fait que, dans les fractions isolées, la quantité de permanganate employée pour l'oxydation est en raison inverse de leur teneur en éthers. A lui seul, ce fait montre déjà que la teneur en acétate de linalyle des fractions doit être très faible. S'il en était autrement, c'est l'inverse qui aurait dû se produire.

TABLEAU IV

Fractions	Quantités employées pour les expériences — grammes	Permanganate employé		Acétate de benzyle obtenu					Acide benzoïque obtenu — grammes
		Quantité absolue — grammes	Par gramme de substance — grammes	Quantité		Propriétés			
				absolue gr.	pour 100 gr. de substance gr.	Densité à 15°	Indice de saponification	Teneur en éthers %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 + 2	6,8 + 18,0	98	4	8,3	32,3	1,055	355,6	95,3	1,3
3 + 4	12,3 + 15,8	85	3	13,5	48,0	1,061	366,8	98,8	1,2
5 + 6 + 7	5,4 + 8,8 + 13,6	49	1,7	18,4	66,2	1,062	371,0	99,4	2,4
8 + 9	8,8 + 9,8	8 (env.)	0,4	16,2	87,1	1,062	371,4	99,5	0,2
10 + 11	6,8 + 3,8	15	1,4	8,2	77,4	1,063	374,0	100,1	0,2

Les produits extraits des fractions analysées, et supposés être de l'acétate de benzyle, étaient effectivement constitués par cet éther à l'état pur. Ceci résulte non seulement de leurs propriétés consignées dans le tableau ci-dessus, mais encore des expériences suivantes. Ces produits ont été réunis, après la détermination de leurs propriétés physiques et de leur teneur en éthers, et le tout — 51 grammes — a été soumis à la distillation, à la pression ordinaire dans un ballon Ladenburg. La totalité de la substance a passé entre 215,5 et 216°. L'analyse élémentaire a donné des nombres correspondants à l'acétate de benzyle :

0,2140 gr. de substance ont donné 0,5610 gr. CO^2 et 0,1304 H^2O

C. . . . . 72,00 % H. . . . . 6,67 %

Théorie : $C^9H^{10}O^2$. . C. . . . . 75,50 » H. . . . . 6,77 »

La colonne 5, tableau IV, montre la quantité d'acétate de benzyle isolée d'une portion définie des fractions réunies. Il est donc facile de calculer le poids absolu de l'acétate de benzyle contenu dans chaque fraction, et, de là, la teneur pour cent en acétate de benzyle des fractions. Les nombres ainsi obtenus et auxquels on a apporté la correction mentionnée plus haut de 4 %, sont consignés dans le tableau suivant. D'une manière analogue on peut calculer, d'après la colonne 10, tableau IV, le poids absolu de l'alcool benzylique et la teneur pour cent en cet alcool des fractions réunies (tableau V, colonnes 3 et 6). La quantité d'acétate de linalyle peut être calculée d'après la différence entre la teneur en éthers des fractions et la quantité d'acétate de benzyle trouvée directement (col. 5, tableau V). En défalquant de 100 les nombres correspondant à l'acétate de benzyle, à l'acétate de linalyle et à l'alcool benzylique, on a la teneur pour cent des fractions en linalol, autres alcools terpéniques et ces deux principes odorants dont il a été question plus haut. La composition réelle des fractions d'essence de jasmin décrites dans le tableau I est donc représentée les nombres suivants :

TABLEAU V

Fraction	Teneur réelle des fractions		Composition centésimale des fractions			
	En acétate de benzyle grammes	En acétate de linalyle grammes	Acétate de benzyle %	Acétate de linalyle %	Alcool benzylique %	Linalol et autres substances par différence %
1	2	3	4	5	6	7
1 + 2	20,0	3,01	32,0	6,7	4,8	56,5
3 + 4	68,8	5,40	48,9	6,2	3,8	41,1
5 + 6 + 7	191,0	21,70	68,8	11,8	7,8	11,6
8 + 9	168,0	2,13	90,6	4,1	1,1	4,2
10 + 11	42,5	1,06	80,0	9,7	2,0	7,8

ANALYSE DIRECTE DE L'ESSENCE DE JASMIN BRUTE

La méthode employée pour l'analyse des fractions isolées de l'essence de jasmin se prête également à l'analyse de petites quantités d'essence de jasmin naturelle, non fractionnée. Car, comme nous l'avons déjà dit, tous les composants de l'essence de jasmin, sauf l'acétate de benzyle, sont brûlés ou transfor-

més par le permanganate de potasse. Comme matière première, nous avons employé l'essence brute décrite au commencement de ce mémoire; 13,4 gr. de cette essence ont été traités par le permanganate de potasse et les produits de la réaction ont été examinés comme il a été décrit plus haut. 8,4 gr. d'acétate de benzyle ont été obtenus dont la densité était de 1,060 à 15° et la teneur en éthers de 99 %. Son point d'ébullition était situé entre 215,5 et 216°. L'analyse élémentaire du produit distillé a donné les nombres suivants :

0,1454 gr. de substance ont fourni 0,3829 gr. CO^2 et 0,0884 gr. H^2O

	C.	72,00 %	H.	6,67 %
Théorie : $C^9H^{10}O^2$. .	C.	71,82 »	H.	6,67 »

Comme produit d'oxydation, nous avons obtenu 0,95 gr. d'acide benzoïque.

Comme le montre cette expérience, notre méthode permet d'isoler quantitativement et à l'état pur l'acétate de benzyle, même de très petites quantités d'essence de jasmin, et de déterminer directement la teneur en alcool benzylique libre et, indirectement, la teneur en éthers terpéniques de l'essence.

D'après les nombres obtenus dans l'analyse de l'essence de jasmin brute, celle-ci renfermait 4,6 % d'acétate de benzyle, 7,4 % d'acétate de linalyle et 5 à 6 % d'alcool benzylique libre, résultat qui s'accorde bien avec celui obtenu dans l'analyse des fractions isolée (tableaux I et V). Etant donné que les produits de saponification neutres renfermaient 20 % environ de linalol dont 6 % environ devaient provenir de l'acétate de linalyle, la composition de l'essence de jasmin peut être exprimée comme suit en chiffres ronds.

Acétate de benzyle	65 %
Acétate de linalyle et autres éthers terpéniques	7,5 »
Alcool benzylique.	6 0 »
Autres matières odorantes.	5,5 »
Linalool	16,0 »

Le nombre obtenu pour le linalol est sans doute au-dessus de la vérité. Tant qu'on n'aura pas démontré la présence d'autres alcools terpéniques ou produits neutres, et tant qu'on ne saura si les phénols obtenus dans la saponification sont contenus à l'état libre dans l'essence, la teneur en linalol ne pourra pas être déterminée exactement. Par contre, la teneur directement déterminée en acétate de benzyle et alcool benzylique, de même que la teneur indirectement établie en acétate de linalyle, doivent être considérées comme répondant à la réalité.

Séparation du citral, du citronellal et de la méthylhepténone

Par **M. F. Tiemann.**

(*Berichte d. d. Chem. Gesellschaft*, 1899, p. 812).

Il y a quelques mois, J. Flatau et H. Labbé publiaient un procédé pour séparer le citral et le citronellal. Suivant ces auteurs, lorsqu'on traite par le chlorure de baryum une solution aqueuse de composés doubles de bisulfite de soude et de citral et de citronellal, seul le citronellal se précipiterait sous forme de dérivé du bisulfite de baryum. Cette assertion n'est pas exacte, car, dans la solution aqueuse du composé normal du citral et du bisulfite de soude, de même que dans le composé correspondant du citronellal, le chlorure de baryum produit un précipité. Les dérivés de l'aldéhyde benzoïque et de la méthylhepténone se comportent en solution aqueuse de la même manière.

Le citronellal-bisulfite de soude se dissout dans l'eau sans décomposition notable; par contre, le citral-bisulfite de soude est en majeure partie décomposé par l'eau, si l'on ne s'entoure pas de précautions convenables En règle générale, le composé de citral et de bisulfite de soude est transformé par l'eau, notamment à chaud, en citral et sels de l'acide citralhydrosulfonique dont la solution aqueuse n'est pas précipitée par le chlorure de baryum. C'est pour cette raison que l'on obtient un précipité constitué essentiellement par du citronellal-bisulfite de baryte, quand on fait dissoudre un mélange de composés bisulfitiques de ces deux aldéhydes dans l'eau et qu'on traite la solution par le chlorure de baryum. Il ne saurait être question d'une séparation quantitative du citronellal et du citral, attendu qu'une portion du citral-bisulfite de soude reste en solution et qu'une autre portion se précipite, à côté du citronellal, à l'état de combinaison avec le bisulfite de baryte.

Si, à la place de l'eau, on fait agir sur les composés bisulfitiques normaux une solution de bisulfite de soude contenant du sulfite de soude, on obtient une solution renfermant, à côté des combinaisons qui viennent d'être mentionnées, des quantités variables de citronellalhydrosulfonate de soude et de citraldihydrodisulfonate de soude.De tous ces sels, les doubles composés normaux sont seuls précipités par le chlorure de baryum. Dans ces conditions encore, le précipité de citronellalbisulfite obtenu renferme du citral.

Flatau et Labbé régénèrent le citronellal du précipité barytique en décomposant celui-ci par une solution alcoolique à 10 % de potasse caustique à la température ordinaire. La portion filtrée alcoolique est saturée par l'acide carbonique, le carbonate de potasse est séparé par le filtre et la solution filtrée est étendue d'eau et épuisée par l'éther.

Le liquide séparé du précipité de citronellal-bisulfite de baryte, est décomposé par la soude caustique pour régénérer le citral. On n'obtient ainsi que le citral qui se trouvait dans la solution à l'état de citraldihydrosulfonate de soude instable.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 1012).

Pour essayer le procédé qui vient d'être décrit, les expériences suivantes ont été instituées.

Expérience I. — 5 grammes de citral-bisulfite de soude normal et pur, correspondant à 2,99 gr. de citral, ont été réduits en poudre fine, dissous aussi rapidement que possible dans 150 centimètres cubes d'eau et traités par 3 grammes de chlorure de baryum ($BaCl^2 + 2H^2O$) dissous dans 12 parties d'eau. Il s'est formé un abondant précipité qui, séché sur une plaque poreuse, pesait 3,8 gr.

D'après la formule $\left(C^9H^{15}.C\begin{matrix}OH^2\\SO^3\end{matrix}\right)^2$ Ba, ce nombre correspond à 1,9 gr. de citral. Le chlorure de baryum ne précipite pas complètement le citral-bisulfite de soude. La portion filtrée du précipité barytique, traitée par la soude caustique, après élimination des sels de baryum en excès, par l'addition de sulfate de soude, a encore fourni 0,7 gr. de citral.

On a donc récupéré ainsi 1,9 gr. de citral sous forme de sel barytique et 0,7 gr. de citral libre, soit ensemble 2,6 gr. La perte, due à la formation de citraldihydrodisulfonate de soude stable, ne s'élève qu'à 2,99 — 2,6 = 0,39 gr.

D'ordinaire les pertes sont plus considérables. Si l'on abandonne la solution à elle-même, il se produit toujours une dissociation qui a pour conséquence d'augmenter la formation de citraldihydrodisulfonate de soude stable, à côté de la modification instable.

Le sel barytique mentionné plus haut ne se prête pas à la régénération quantitative du citral. Le dédoublement du composé de citral et de bisulfite de soude peut être effectué en broyant la substance avec de la soude caustique étendue.

12 grammes de citralbisulfite de baryum, préparé comme il a été indiqué plus haut et représentant environ 6 grammes de citral, n'ont fourni que 3,5 gr. de citral, soit 58 $^0/_0$ de la théorie. Le citral régénéré a été identifié par transformation en acide citryle-β-naphtoquinonique fusible à 199-200°.

Expérience II. — 5 grammes de composé bisulfitique normal préparé avec du citronellal pur et représentant environ 3 grammes de citronellal ont été traités exactement comme le citral-bisulfite de soude décrit dans l'*expérience I*. Ils ont fourni 4,6 gr. de citronellal-bisulfite de baryte représentant 2,33 gr. de citronellal.

Du précipité ainsi obtenu, on peut régénérer le citronellal par la méthode de Flatau et Labbé, avec un rendement de 60 à 80 $^0/_0$ de la théorie.

Cependant, la précipitation du citronellal à l'état de citronellal-bisutfite de baryte n'est pas non plus complète. C'est ainsi que la portion filtrée du précipité barytique (*exp. II*) a fourni une nouvelle portion de 0,3 gr. de citronellal, par traitement à la soude caustique. Le citronellal a été identifié par transformation de l'acide naphtoquinonique correspondant, fusible à 228°.

H. Labbé a dissous dans l'eau les dérivés bisulfitiques des aldéhydes contenus dans l'essence de lemon-grass, précipité la solution par le chlorure de baryum, décomposé le précipité par la potasse alcoolique, et affirmé que l'aldéhyde ainsi mis en liberté était du citronellal. Cette conclusion est erronée, comme le montre l'*expérience I*. Le citronellal peut être décelé dans un mélange de citronellal et de citral par le procédé Döbner, lorsque ce mélange renferme encore 10 $^0/_0$ de citronellal. Pour déterminer si la fraction aldéhydique considérée par Labbé comme composée par du citronellal renfermait des quantités notables de cet aldéhyde, j'ai fait l'expérience suivante.

Expérience III. — 50 grammes d'essence de lemon-grass et 15 centimètres cubes d'éther ont été agités avec 50 grammes de bisulfite de soude dissous dans 70 centimètres cubes d'eau en refroidissant le mélange au moyen de glace. La masse cristalline a été traitée par 200 centimètres cubes d'eau et agitée de nouveau. A la suite de ce dernier traitement, une portion du citral se sépare de nouveau et s'unit aux composés non-aldéhydiques de l'essence. Une portion du citral entre en solution à l'état de composé bisulfitique normal, une autre portion à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude stable, mais la majeure partie du citral se retrouve dans la solution à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude instable. Le citronellal-bisulfite de soude, éventuellement formé, devrait également, dans ces conditions, entrer en solution.

L'huile séparée, et qui était formée par les parties constitutives non-aldéhydiques de l'essence de citronelle, renfermait encore du citral, ainsi qu'il a été mentionné plus haut. Elle pesait 30 grammes.

La solution aqueuse traitée par le chlorure de baryum a fourni un précipité pesant 18 grammes. Celui-ci devait contenir, d'après H. Labbé, du citronellal. Traité par la potasse alcoolique, il n'a fourni que 2,8 gr. d'un aldéhyde qui, essayé par le procédé Döbner, s'est trouvé être du citral.

Etant donné que le composé bisulfitique normal du citronellal se décompose également sous l'action de l'eau avec régénération de citronellal, les 30 grammes d'huile mentionnés plus haut et qui, en fait d'aldéhydes, pouvaient contenir du citronellal à côté du citral, ont été soumis de nouveau au même traitement. La solution aqueuse a encore une fois fourni un précipité barytique. Pas plus que dans le précédent cas, l'aldéhyde retiré de ce précipité ne renfermait trace de citronellal.

Ainsi qu'il était à prévoir, il est donc impossible de déceler, par la méthode de Labbé, la présence du citronellal dans l'essence de citronelle.

En terminant mon mémoire sur les dérivés hydrosulfoniques de l'aldéhyde cinnamique, du citronellal et du citral (1), j'ai fait remarquer que la manière différente dont se comportent le citral et le citronellal avec une solution aqueuse de sulfite de soude et de bicarbonate de soude pourrait peut-être servir de base à un procédé de séparation de ces deux aldéhydes. Les expériences instituées à cet effet ont pleinement confirmé cette supposition.

---

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 3339. — *Moniteur Scientifique*, 1898, pp. 609 et 695.

SÉPARATION DU CITRAL ET DU CITRONELLAL AU MOYEN D'UNE SOLUTION DE SULFITE DE SOUDE ET DE BICARBONATE DE SOUDE

Le citral et le citronellal se comportent de la manière suivante avec des solutions aqueuses de bisulfite de soude et de sulfite de soude, avec ou sans addition d'un sel acide :

1° Lorsqu'on agite une solution aqueuse de bisulfite de soude avec du citral, il se forme toujours en premier lieu, à la température ordinaire, le composé normal $C^9H^{15}.\ CH\begin{cases}OH\\SO^3Na\end{cases}$.

2° Lorsqu'on agite le citral avec une solution aqueuse de bisulfite de soude contenant du sulfite de soude, il se forme également, en majeure partie, le composé double normal.

La solution aqueuse du composé double à l'état pur présente une réaction neutre. Mais si l'on transforme la totalité du bisulfite en citralbisulfite de soude en agitant la solution avec du citral en excès, le liquide montre une réaction alcaline provenant du sulfite de soude.

3° Toutefois, cette manière de se comporter n'est pas propre au citral seul.

Tout autre aldéhyde, par exemple, l'aldéhyde benzoïque, donne lieu aux mêmes phénomènes, étant agité avec un mélange de bisulfite de soude et de sulfite de soude en solution aqueuse.

4° Il est remarquable que, de tous les aldéhydes non saturés examinés jusqu'à présent, le citral soit le seul qui agisse sur le sulfite de soude avec mise en liberté de soude caustique et formation d'un sel hydrosulfoné soluble. Cette réaction atteint bientôt l'équilibre, vu que le sel hydrosulfoné formé est de nouveau dédoublé par l'alcali caustique en excès. La coloration rouge provoquée dans une solution de bisulfite de soude par la phénolphtaléine disparaît par l'addition d'une goutte d'un acide. Mais si le liquide renferme de l'alcali libre, la coloration rouge ne disparaît qu'après la neutralisation complète de celui-ci. Lorsqu'on agite une huile essentielle avec une solution de bisulfite, la formation d'alcali libre dénote la présence de citral.

5° Chauffé à une douce chaleur avec une solution de bisulfite de soude contenant un excès de ce sel et ayant par conséquent une réaction acide, le citral se transforme à peu près quantitativement en citraldihydrosulfonate de soude stable, c'est-à-dire non dédoublable par la soude caustique.

6° Lorsqu'une solution de bisulfite et de sulfite de soude agit à la température ordinaire sur le citral, il se forme d'abord le composé normal et peu soluble de bisulfite de soude et de citral, lequel, tant que le liquide présente une réaction acide par suite de la présence de bisulfite de soude en excès, entre peu à peu en solution à l'état tel quel, en partie à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude stable et en partie à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude instable. Dès que la réaction devient alcaline, il ne se forme plus que le citraldihydrodisulfonate de soude instable et dédoublable par la soude caustique.

7° *Une solution, même très étendue, de sulfite de soude additionnée de bicarbonate de soude se combine quantitativement au citral pour former du citraldihydrodisulfonate de soude instable. Par l'addition de soude caustique, le citral est de nouveau et entièrement mis en liberté.*

8° Le citronellal est décomposé profondément par le bisulfite de soude contenant de l'acide sulfureux en excès (1).

9° Une solution de bisulfite de soude exempte d'acide sulfureux libre, de même qu'une solution de sulfite de soude et de bisulfite de soude, se combine au citronellal pour former toujours en premier lieu le composé normal et peu soluble $C^9H^{17}.\ CH\begin{cases}OH\\SO^3Na\end{cases}$.

10° Dès que le citronellal libre ou son composé normal avec le bisulfite de soude se trouve en présence d'un excès de ce sel, notamment à une température un peu élevée, il se forme le dérivé dihydrosulfoné stable et non dédoublable par la soude caustique $C^9H^{18}(SO^3Na).\ CH\begin{cases}OH\\SO^2Na\end{cases}$ (2).

11° Le même composé ou le dérivé hydrosulfoné également stable $C^9H^{18}(SO^3Na).\ COH$ se forme lorsqu'on agite le citronellal avec une solution de sulfite de soude et qu'on y fait arriver une quantité suffisante d'acide carbonique ou d'un autre acide.

Expérience. — 15,5 *gr. de citronellal* pur ont été versés sur une solution de 75 grammes de sulfite de soude ($Na^2SO^3 + 7H^2O$) dans 300 centimètres cubes d'eau, le mélange a été placé dans un appareil à agiter et traité par un courant d'anhydride carbonique. Le composé double, qui s'était déposé d'abord, s'est peu à peu redissous, et, au bout de six heures, le liquide est devenu clair. Celui-ci n'a fourni de citronellal ni dans l'action du carbonate de soude, ni dans celle de la soude caustique.

12° Agité avec une solution suffisamment concentrée de sulfite de soude additionnée de bicarbonate de soude en quantité convenable, le citronellal se transforme quantitativement en le composé normal de citronellal et de bisulfite de soude. Cette transformation s'effectue, par exemple, lorsqu'on emploie, pour 1 partie de citronellal, une solution de 3,5 p. de sulfite de soude ($Na^2SO^3 + 7H^2O$) dans 10 parties d'eau, traitée par 0,75 p. de bicarbonate de soude.

Expérience. — En partant de 20 parties de citronellal, on a obtenu 33 parties au lieu de 33,5 p. de composé bisulfitique double. Celui-ci est soluble dans l'alcool méthylique et peut être recristallisé dans ce dissolvant. En faisant dissoudre ce composé dans l'alcool méthylique, on peut s'assurer qu'il n'est plus souillé de bicarbonate de soude, etc.

13° Lorsqu'on agite le citronellal avec une solution *concentrée* de sulfite de soude en présence de bi-

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 3306.
(2) *Berichte*, t. XXXI, p. 2308.

carbonate de soude en grand excès, une partie du citronellal se transforme en double composé normal, mais certaines parties de cet aldéhyde se convertissent en dérivé hydrosulfoné non dédoublable par la soude caustique.

Expérience. — 45,5 gr. de citronellal pur agités pendant douze heures avec une solution de 180 grammes de sulfite de soude dans 800 centimètres cubes d'eau, additionnée de 100 grammes de bicarbonate de soude, s'y sont combinés entièrement. Traité par la soude, le composé double a fourni 37 grammes de citronellal, soit 81,3 °/₀ du rendement théorique ; 8,5 gr. de citronellal se sont convertis en citronellal-hydrosulfonate de soude soluble. Celui-ci a été isolé à l'état d'une masse amorphe, aisément soluble dans l'alcool méthylique et l'eau, en évaporant la solution à siccité et épuisant par l'alcool méthylique le résidu contenant du carbonate de soude. Ce corps n'est dédoublable ni par le carbonate de soude, ni par la soude caustique.

14° Le citronellal peut être régénéré à peu près quantitativement en traitant par le carbonate de soude le composé double de bisulfite de soude et de citronellal recristallisé dans l'alcool méthylique pur.

Expérience. — 20 grammes de composé double ont fourni 11 grammes de citronellal, au lieu de 11,9 gr. exigés par la théorie.

Dans le tableau suivant je mets les propriétés de l'aldéhyde ainsi isolé en regard de celles du citronellal établies antérieurement (1).

	Citronellal	
	Examiné récemment	Examiné antérieurement par Tiemann et Schmidt
Point d'ébullition (2) :		
a) A la pression atmosphérique	203 à 204°	205 à 208°
b) A la pression de 20 mm.	»	103 à 105°
c) A la pression de 14 mm.	89 à 91°	»
Densité à 17°,5	0,8554	0,8538
Indice de réfraction n_D	1,4461	1,4481
Réfraction moléculaire trouvée	48,0	48,29
Théorie $C^{10}H^{18}O$	47,92	47,92

15° *Le citronellal n'est pas attaqué par une solution étendue de sulfite de soude* ($Na^2SO^3 + 7H^2O$), *même après addition de bicarbonate de soude, tandis que, dans les mêmes conditions, le citral entre complètement en solution à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude instable.*

Expérience I. — Un mélange de 10 grammes de citral et de 10 grammes de citronellal a été agité pendant six heures avec une solution de 70 grammes de sulfite de soude et de 25 grammes de bicarbonate de soude dans 700 centimètres cubes d'eau.

En épuisant le mélange par l'éther on a obtenu 9,8 gr. de citronellal, point d'ébullition 203° à la pression atmosphérique, qui, agité avec une solution concentrée de sulfite de soude et de bicarbonate de soude, s'est aussitôt converti en le composé normal de citronellal et de bisulfite de soude.

Traitée par la soude caustique, la solution aqueuse a fourni 9,7 gr. de citral bouillant à 114°,5 à la pression de 17 millimètres.

Expérience II. — Le même procédé de séparation a été essayé par M. Kusten, au laboratoire de la fabrique Schimmel et Cie, sur un mélange artificiel de 95 parties de citral et de 5 parties de citronellal. Retiré 4,8 p. de citronellal.

16° On peut aussi effectuer la séparation du citral et du citronellal en agitant le mélange avec une solution concentrée de sulfite de soude et de bicarbonate de soude en excès. Dans ces conditions, le citronellal se précipite à l'état de composé normal de citronellal et de bisulfite de soude, tandis que le citral entre en solution à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude.

Expérience I. — Un mélange de 10 grammes de citral et de 10 grammes de citronellal a été agité pendant six heures avec une solution de 105 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et 60 grammes $NaHCO^3$ dans 600 centimètres cubes d'eau.

Le précipité bisulfitique pesait 15 grammes, ce qui correspondait à 9 grammes de citronellal, c'est-à-dire à 90 °/₀ du rendement théorique. L'aldéhyde obtenu en décomposant le composé double était du citronellal pur. La solution aqueuse, traitée par la soude caustique, a fourni 9,8 gr. de citral, soit 98 °/₀ du rendement théorique.

Expérience II. — Un mélange de 40 grammes de citral et de 10 grammes de citronellal a été agité pendant six heures avec une solution de 300 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et 128 grammes $NaHCO^3$ dans 1800 centimètres cubes d'eau. Le composé double précipité pesait 14 grammes représentant 8,4 gr. de citronellal, soit 84 °/₀ de la quantité employée.

Traitée par la soude caustique, la portion filtrée a fourni 38 grammes de citral, soit 95 °/₀ du rendement théorique.

17° Lorsqu'on agite un mélange de citral et de citronellal, contenant peu de ce dernier, avec une solution de bisulfite de soude et de bicarbonate de soude en quantité équivalente à celle de ces aldéhydes, les sels entrent d'abord en réaction avec le citral en formant du citraldihydrodisulfonate de soude et du

(1) *Berichte*, t. XXIX, p. 905.
(2) Le point d'ébullition corrigé est situé un peu plus haut. Tous les nombres que j'ai donnés jusqu'à présent représentent les points d'ébullition non corrigés.

carbonate de soude. La solution aqueuse perd en conséquence la propriété de fixer du citronellal, qui reste non dissous et peut être extrait du mélange au moyen d'éther. En laissant évaporer l'éther et agitant le résidu avec une solution concentrée de sulfite de soude et de bicarbonate de soude, le citronellal forme le double composé normal avec le bisulfite de soude. Comme ce composé est moins soluble dans les solutions salines que dans l'eau pure, il convient d'employer pour la deuxième opération une solution renfermant un excès de sulfite de soude.

On peut utiliser la propriété qui vient d'être décrite pour déceler la présence de très petites quantités de citronellal dans le citral brut.

Expérience I. — Un mélange de 99 grammes de citral et de 1 gramme de citronellal a été agité pendant six heures avec une solution de 350 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 125 grammes $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau. Au bout de ce temps, le citral s'est entièrement dissous à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude. Le citronellal non attaqué surnageait sans forme de gouttelettes huileuses. Le mélange a été épuisé par l'éther et, après évaporation de ce dissolvant, le résidu a été agité avec 30 centimètres cubes environ d'une solution filtrée de 380 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 gr. $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau. Le précipité de citronellal-bisulfite de soude ainsi obtenu pesait 1,1 gr. au lieu de 1,5 gr., c'est-à-dire qu'il constituait 73 % de la quantité employée. La pureté du citronellal retiré de ce précipité a été vérifiée en le transformant en acide citronellyle-β-naphtoquinonique.

Expérience II. — (Recherche du citronellal dans l'essence de lemon-grass). Le procédé décrit en 17 permet également de déceler la présence du citronellal dans l'essence de lemon-grass. On en retire d'abord le citral en agitant l'essence avec une solution de sulfite de soude additionnée de bicarbonate de soude, ce qui a pour résultat de transformer le citral en citraldihydrodisulfonate de soude soluble, et on agite ensuite le résidu exempt de citral avec dix fois son volume d'une solution filtrée de 350 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 gr. $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau. Si l'essence renferme du citronellal, celui-ci se sépare sous forme de composé normal de citronellal et de bisulfite de soude.

Dans les résidus exempts de citral de 300 grammes d'essence, on a pu trouver de cette manière 0,2 gr. de citronellal-bilsulfite de soude normal représentant 0,12 gr. de citronellal.

Le citronellal se trouve donc en petite quantité dans l'essence de lemon-grass, comme d'ailleurs je l'avais établi d'une autre manière en collaboration avec R. Schmidt. La teneur en citronellal de l'essence ne se chiffre généralement que par des fractions de %. Il semble aussi qu'il existe des essences de lemon-grass exemptes de citronellal, car l'essai qui vient d'être décrit n'a pas toujours donné des résultats positifs.

Pour étudier de plus près jusqu'à quel point le citronellal-bisulfite de soude normal, retiré des résidus exempts de citral de l'essence de lemon-grass, permettrait de conclure à la proportion de citronellal contenue dans l'essence, les résidus ont été agités à plusieurs reprises avec une solution filtrée de 350 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 gr. $NaHCO^3$ pour extraire entièrement le citronellal, traités ensuite par une quantité déterminée de citronellal pur, et celui-ci a de nouveau été isolé en agitant le tout avec la même solution qui a servi à extraire le citronellal des résidus.

Les résidus exempts de citral et de citronellal et provenant de 200 grammes d'essence ont été additionnés de 2 grammes de citronellal pur. En les agitant avec dix fois leur volume de la solution de sulfite de soude et de bicarbonate de soude, on en a retiré 0,6 gr. au lieu de 3,2 gr. de citronellal-bisulfite de soude normal, soit un peu moins du cinquième de la quantité employée.

En tenant compte de cette proportion, on peut supposer que les 0,12 gr. de citronellal-bisulfite de soude retirés de 300 grammes d'essence de citronelle correspondaient en réalité à 0,6 gr. de citronellal. L'essence examinée aurait donc contenu 0,2 % de citronellal.

Expérience III. — Après avoir déterminé la teneur en citronellal de l'essence de lemon-grass, on a cherché à se rendre compte jusqu'à quel point le citronellal pouvait être récupéré d'un mélange artificiel de citronellal pur et de cette essence. Un mélange de 95 grammes d'essence et de 5 grammes de citronellal, traité comme il a été décrit plus haut par une solution de 380 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 125 grammes $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau, a fourni 67 grammes de citral pur et 31,5 gr. de résidu exempt de citral. Celui-ci, agité à plusieurs reprises avec une solution filtrée de 380 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 gr. $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau, a donné 7,6 gr. de citronellal-bisulfite de soude correspondant à 4,6 gr. = 92 % de la quantité employée.

Toutefois, la régénération du citronellal de son composé avec le bisulfite de soude ne va pas sans nouvelles pertes de substance. Le citronellal régénéré était à peu près pur et a été identifié par transformation en acide citronellyle-β-naphtoquinonique fusible à 225°.

Pour isoler les petites quantités de citronellal-bisulfite de soude des résidus exempts de citral, il faut opérer avec quelque soin.

Le précipité obtenu doit être rapidement séparé par le filtre et étendu sur une plaque poreuse. Le citronellal-bisulfite de soude se dissocie immédiatement lorsqu'on le lave à l'éther tant qu'il est encore humide, ce qui occasionne des pertes considérables de substance. Par contre, suffisamment séché sur une plaque poreuse, le composé double peut facilement être débarrassé de toutes les impuretés organiques par lavage à l'éther.

Expérience IV. — Le procédé décrit en 17 peut encore être employé pour déceler la présence de citronellal dans l'essence de citron.

Les expériences instituées dans cette voie ont démontré que la teneur en citronellal de l'essence de citron est généralement très faible. Il convient donc d'isoler par distillation fractionnée les portions à point d'ébullition élevé et qui peuvent renfermer le citronellal, avant de procéder à l'essai.

La fraction à point d'ébullition élevé, retirée de 500 grammes environ d'essence de citron, a été agitée avec une solution étendue de sulfite de soude et de bicarbonate de soude pour enlever le citral, et le résidu a aussitôt été agité à deux reprises avec dix fois son volume d'une solution filtrée de 380 gr. $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 60 grammes $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau. On a obtenu de cette manière 0,7 gr. de ci-

tronellal-bisulfite de soude représentant 0,41 gr. de citronellal. Soumis à l'essai par le procédé Döbner, l'aldéhyde régénéré du composé bisulfitique s'est comporté comme le citronellal pur.

La teneur en citronellal de l'essence de citron peut être évaluée à 0,4 %, en admettant que par le procédé décrit on ne puisse retirer que le cinquième environ du citral qu'elle renferme en réalité.

Pour séparer quantitativement le citral et le citronellal, on peut donc employer les procédés suivants :

I. — On peut enlever au mélange le citral en l'agitant avec une solution suffisamment étendue de sulfite et de bisulfite de soude. Voir le procédé décrit en 15.

II. — On peut transformer le citral en citraldihydrodisulfonate de soude instable et le citronellal en citronellal-bisulfite de soude normal et presque insoluble dans les solutions salines, en agitant le mélange avec une solution plus concentrée de sulfite de soude et de bicarbonate de soude. Voir en 16 les conditions de cette transformation.

III. — On peut agiter le mélange avec une solution de bisulfite de soude en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique. Les deux aldéhydes entrent en solution, le premier à l'état de citraldihydrodisulfonate de soude instable et dédoublable par les alcalis caustiques, le second à l'état de citronellalhydrosulfonate de soude stable et non dédoublable par les alcalis. La quantité de citronellal ne peut pas, dans ce cas, être déterminée directement ; on l'obtient par différence entre le poids du mélange employé et celui du citral régénéré par l'action de la soude caustique.

III. — D'un mélange de terpènes, d'alcools terpéniques, de citral et de citronellal, on peut extraire le citral en agitant le mélange avec une solution de sulfite de soude ($Na^2SO^3 + 7H^2O$) dans dix fois son poids d'eau avec addition d'une quantité suffisante de bicarbonate de soude. Lorsqu'on agite le mélange débarrassé du citral avec une solution de 350 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau, on obtient le citronellal sous forme de citronellal-bisulfite de soude normal.

De petites quantités de citronellal (des fractions de %) sont cependant retenues par les composés non aldéhydiques du mélange.

Séparation du citral, du citronellal et de la méthylhepténoné

Dans le cas d'un mélange de citral, de citronellal et de méthylhepténone, on extrait d'abord le citral en agitant le mélange avec une solution de sulfite de soude ($Na^2SO^3 + 7H^2O$) dans dix fois son poids d'eau avec addition de bicarbonate de soude. Le résidu de citronellal et de méthylhepténone est traité par une solution filtrée de 350 grammes $Na^2SO^3 + 7H^2O$ et de 62,5 gr. $NaHCO^3$ dans 1 litre d'eau, ce qui a pour résultat de précipiter le citronellal à l'état de citronellal-bisulfite de soude normal. La méthylhepténone qui n'est pas attaquée dans ces conditions peut être extraite au moyen d'éther.

Ce mode de séparation peut aussi être employé lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de citral, de citronellal, de méthylhepténone, de terpènes et d'alcools terpéniques. Dans ce cas, la méthylhepténone reste mélangée avec les terpènes et les alcools terpéniques. De ce mélange, on peut extraire la méthylhepténone sous forme de composé cristallisé avec le bisulfite de soude, en agitant le mélange refroidi au moyen de glace avec du bisulfite de soude dissous dans une fois et demie son volume d'eau. La méthylhepténone peut ensuite être régénérée par l'action de la soude et transformée en semicarbazone fusible à 136-138°.

Sur le citral naturel et sur la composition de l'essence de lemon-grass.

Par **M. Ferdinand Tiemann.**

(*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1899, p. 830).

M. J. Bertram a réuni, au laboratoire de la fabrique Schimmel et Cie à Leipzig, de nombreuses données sur l'occurrence naturelle du citral. Jusqu'à présent le citral a été trouvé : 1° dans l'essence de lemon-grass ; 2° dans l'essence de citron ; 3° dans l'essence de limette ; 4° dans l'essence de mandarine ; 5° dans l'essence de Backhausia ; 6° dans l'essence d'eucalyptus steigeriana ; 7° dans l'essence de fruits de citronelle (Tebranbxera citrate) ; 8° dans l'essence de poivre japonaise (xantoxylon piperitum).

Le citral existerait aussi en petites quantités dans l'essence d'orange et probablement dans l'essence de mélisse.

Le lemon-grass est la matière première qui fournit les meilleurs rendements en citral. Le lemon-grass, ainsi que l'essence qui en est extraite, ont fait pendant ces dernières années l'objet de nombreuses recherches (1).

Ces recherches pouvant être considérées jusqu'à un certain point comme closes, notamment en ce qui concerne les composés aldéhydiques de l'essence de lemon-grass, le moment me semble venu de passer rapidement en revue les résultats obtenus :

---

(1) O. Döbner : *Berichte*, t. XXXI, 1888 ; J. Ziegler : *Journ. f. prakt. ch.*, t. LVII, p. 493 ; J. Ziegler : *Bull. de la soc. chim.*, t. XX, p. 621 ; F. Tiemann : *Berichte*, t. XXXI, p. 2313 ; W. Stiehl : *Journ. f. prakt. ch.*, t. LVIII, p. 51 ; W. Stiehl : *Bull. de la soc. chim.*, XIX, XX, p. 959 ; F. W. Semmler : *Berichte*, t. XXXI, p. 3001 ; O. Döbner : *Berichte*, t. XXXI, p. 3195 ; F. Tiemann : *Berichte*, t. XXXI, p. 3297 ; F. Tiemann : *Berichte*, t. XXXI, p. 3324 ; F. Tiemann : *Berichte*, t. XXXII, p. 107 ; F. Tiemann : *Berichte*, t. XXXII, p. 115 ; J. Flatau et H. Labbé : *Bull. de la soc. chim.*, XIX, XX, p. 1012 ; H. Labbé, *Bull. de la soc. chim.*, XXI, XXII, p. 77 ; J. Flatau : *Bull. soc. chim.*, XXI, XXII, p. 159.

Le citral dans l'essence de lemon-grass. — Les méthodes proposées dernièrement pour le dosage du citral, de même que pour la séparation du citral d'avec le citronellal et la méthylhepténone, ont aussi été employées pour l'analyse de l'essence de lemon-grass. On a pu ainsi constater de nouveau que les parties constitutives aldéhydiques de l'essence de lemon-grass sont formées presque entièrement par le citral. La teneur en citral des échantillons d'essence analysés variait de 73 à 82 %. La valeur des différentes méthodes pour la recherche et le dosage du citral a été discutée ailleurs (1). Si l'on veut doser le citral directement, il convient d'isoler celui-ci en agitant l'essence avec une solution de sulfite de soude et de bicarbonate de soude. Pourvu qu'on opère avec soin, on peut isoler ainsi 90 à 98 % du citral effectivement contenu dans l'essence de lemon-grass.

M. R. Kürster a essayé cette méthode au laboratoire de la fabrique Schimmel et Cie à Leipzig et est arrivé à isoler 89 % du citral contenu dans l'essence.

Le citral obtenu avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition à la pression de 12 millimètres	110 à 111°
Densité à 15°	0,8930
Indice de réfraction n_D	1,49015

Recherche du citral dans l'essence de lemon-grass à l'état de pseudoïonone. — Pour déceler la présence du citral dans l'essence de lemon-grass, on peut le transformer directement en pseudoïonone, dont la préparation à l'état pur n'offre pas de difficulté et dont plusieurs dérivés sont très caractéristiques. J'ai déja indiqué, il y a quelque temps, la voie qu'il convient de suivre (2). Toutefois, il existe aujourd'hui pour reconnaitre le citral des méthodes plus simples que celle qui consiste à le transformer en pseudoïonone.

Il est remarquable que, dans un mélange aussi complexe que l'essence de lemon-grass, la présence de citral transformé en pseudoïonone puisse être décelée avec certitude, alors même qu'on opère sur des quantités relativement petites d'essence. C'est pourquoi je crois utile de revenir brièvement sur cette méthode.

La condensation du citral avec l'acétone en pseudoïonone peut être effectuée au moyen d'éthylate sodique et d'autres agents alcalins. Les expériences suivantes montrent que la recherche de la pseudoïonone formée dans l'essence de lemon-grass n'offre pas de difficulté, quand même on se place dans des conditions autres que celles indiquées dans mon travail. Le citral contenu dans l'essence de lemon-grass a été transformé en pseudoïonone en traitant l'essence par l'acétone en solution alcoolique étendue et la chaux éteinte. D'autre part, une certaine quantité de citral pur a été agitée avec une solution aqueuse d'acétone et de la baryte caustique. Les produits des deux réactions, débarrassés de l'acétone en excès et du citral inaltéré, de même que des produits accessoires à point d'ébullition élevé, ont été soumis à l'ébullition pendant huit heures avec une solution de bisulfite de soude, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Les solutions aqueuses, épuisées à plusieurs reprises par l'éther, ont été traitées à froid par la soude caustique, et les huiles qui se sont séparées ont été reprises par l'éther. Les pseudoïonones ainsi obtenues possédaient les propriétés suivantes :

Pseudoïonone	de l'essence de lemon grass	du citral pur
Point d'ébullition	149 à 153° (à la pression de 15 mm.)	156 à 162° (à la pression de 20 mm.)
Densité à 20°	0,8975	9,8960
Indice de réfraction.	1,5370	1,5302
Point de fusion de la semicarbazone brute .	110 à 115°	112°
Point de fusion de la semicarbazone purifiée.	142°	142°
Point de fusion de la carbazone de l'ionone obtenue par l'action de l'acide sulfurique concentré	148°	148°
Point de fusion de la β-bromophényl-hydrazone	143°	143°

On voit que les deux produits sont identiques. Toutefois, la transformation du citral contenu dans l'essence de lemon-grass en pseudoïonone ne saurait être utilisée pour la détermination quantitative du citral, attendu que cette transformation donne aussi naissance à des produits accessoires à point d'ébullition élevé, et dont les quantités varient alors même que les conditions de l'expérience restent à peu près les mêmes. Il suffit, pour se rendre compte de la formation de ces produits accessoires, de se rappeler que, lors de la condensation de l'acétone et d'un aldéhyde sous l'influence d'un alcali et dans les sens des équations :

$$R.\ CHO + CH^3.\ CO.\ CH^3 = R.\ CH + CH.\ CO.\ CH^3 + H^2O \quad \text{et}$$
$$2\,R.\ CHO + CH^3.\ CO.\ CH^3 = R.\ CH + CH.\ CO.\ CH = CH.\ R + 2\,H^2O.$$

il se produit généralement deux réactions l'une à côté de l'autre, et que la pseudoïonone, comme cétone à trois doubles liaisons, est encore plus sujette à la polymérisation que les dérivés aldéhydiques.

Citronellal dans l'essence de lemon-grass. — Ainsi que je l'ai exposé dans ma note sur la séparation du citral et du citronellal, la recherche de celui-ci dans l'essence de lemon-grass peut être effectuée de la manière suivante :

On élimine d'abord complètement le citral en agitant l'essence avec une solution étendue de sulfite de soude et de bicarbonate de soude, et, des résidus (de 200 à 500 grammes d'essence), on extrait le citronellal à

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 3324.
(2) *Berichte*, t. XXXI, p. 822.

l'état de composé bisulfitique normal, en les agitant avec une solution concentrée et filtrée de sulfite de soude et de carbonate de soude. Une partie des échantillons d'essence de lemon-grass ainsi analysés s'est trouvée être exempte de citronellal, une autre partie n'en contenait que de petites quantités (des fractions de %). Toutes les assertions de Flatau et Labbé suivant lesquelles l'essence de lemon-grass contiendrait 5 à 6 % de citronellal sont erronées.

Méthylhepténone dans l'essence de lemon-grass. — La méthylhepténone peut être isolée en traitant l'essence, débarrassée du citral et du citronellal, par une solution filtrée et refroidie à la glace de 20 parties de bisulfite de soude solide dans 30 parties d'eau, ce qui a pour effet de précipiter la méthylhepténone à l'état de composé bisulfitique. La méthylhepténone est mise en liberté par l'action de la soude, et identifiée par transformation en semi-carbazone fusible à 136-138°.

La teneur en méthylhepténone des échantillons de lemon-grass analysés dernièrement variait de 1,2 à 3 %. D'après J. Bertram, l'essence de lemon-grass renferme généralement 2 % environ de méthylhepténone. Les propriétés de la méthylhepténone retirée de l'essence de lemon-grass sont celles-ci :

Point d'ébullition à la pression atmosphérique.	173°
Densité à 15°	0,855
Indice de réfraction n_D	1,4388

Autres parties constitutives de l'essence de lemon-grass. — M. J. Bertram, qui a fait dernièrement des recherches à ce sujet au laboratoire de la fabrique Schimmel et Cie, me communique les données suivantes :

L'essence de lemon-grass ne renferme que 5 à 6 % d'hydrocarbures, notamment des sesquiterpènes, à côté du limonène ou du dipentène. Elle contient en outre des alcools terpéniques et des éthers correspondants.

Pour extraire les alcools, la portion non aldéhydique de l'essence de lemon-grass a été saponifiée par la potasse alcoolique et soumise à la distillation dans un courant de vapeur. La distillation fractionnée de l'huile brute ainsi obtenue a fourni de la méthylhepténone et du géraniol brut, et ce dernier a été purifié par cristallisation avec du chlorure de calcium.

Un produit obtenu en traitant directement (sans saponification préalable) l'essence de lemon-grass par l'anhydride benzoïque, et saponifiant ensuite l'éther ainsi préparé, était optiquement inactif et possédait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition à la pression atmosphérique.	229 à 230°
Densité à 15°	0,8808
Indice de réfraction	1,47665

Pendant ces dernières années, plusieurs centaines de kilogrammes de géraniol ont été retirées de cette manière de l'essence de lemon-grass à la fabrique Schimmel et Cie.

En dehors du géraniol, l'essence de lemon-grass renferme encore des alcools terpéniques actifs, probablement du l-linalol et du l terpinéol — qui sont en ce moment étudiés par les chimistes de la fabrique.

Sur l'acide citronellalidènecyanacétique, par F. Tiemann (*Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1899, p. 824).

Comme l'auteur l'a montré antérieurement (1), la transformation du citral en acide citralidènecyanacétique fusible à 122° offre un excellent moyen pour identifier et doser cet aldéhyde. Comme les huiles essentielles renferment souvent du citronellal à côté de citral, il était intéressant d'étudier la manière dont le citronellal se comporte avec l'acide cyanacétique.

5 grammes de citronellal ont été agités avec une dissolution de 2,75 gr. d'acide cyanacétique et 2 grammes de soude caustique dans 20 centimètres cubes d'eau. Il convient de refroidir le mélange pour éviter la formation de produits accessoires résineux. La solution alcaline est épuisée par l'éther, pour éliminer les impuretés, acidulée, et de nouveau épuisée par l'éther. Par l'évaporation de l'éther, on obtient un résidu qui se prend au bout d'un certain temps en une masse cristalline que l'on sèche sur une plaque poreuse. Le rendement en acide citronellalidènecyanacétique s'élève à 40 % environ du poids du citronellal employé. Cet acide est insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise dans l'alcool ou la benzine en tablettes fusibles à 137-138°. Le sel sodique de cet acide est particulièrement caractéristique. Il est relativement peu soluble et se sépare en cristaux lorsqu'on fait dissoudre à chaud l'acide citronellalidènecyanacétique dans une solution pas trop étendue de soude et qu'on laisse refroidir la solution. Le sel sodique de l'acide citralidènecyanacétique reste, dans les mêmes conditions, en solution. Mais les deux acides en solution neutralisée par l'ammoniaque sont précipités par le chlorure de calcium, l'acétate de cuivre et les sels plombiques.

La présence de petites quantités de citronellal n'empêche pas la recherche du citral sous forme d'acide citralidènecyanacétique. C'est ainsi qu'un mélange de 90 parties de citral et de 10 parties de citronellal, traité par l'acide cyanacétique, a fourni une quantité abondante d'un produit solide, qui, recristallisé dans un mélange de benzine et de ligroïne, se présentait en cristaux caractéristiques fusibles à 122°.

Sur l'essence de marjolaine, par W. Biltz (*Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1899, p. 445).

L'essence de marjolaine appartient aux essences les moins connues.

L'auteur a institué des recherches en vue d'obtenir quelques données précises sur les propriétés de cette essence.

L'essence brute employée — 850 grammes — possédait les propriétés suivantes :

Densité : 0,898 $\left(\frac{14°}{14°}\right)$; indice de réfraction $n_D = 1,47738$ (à 14°,5) ;

rotation $\alpha_D = + 15°,45$ (à la température de 15° et en tube de 100 millimètres).

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 3329.

La moitié de cette essence a été soumise à la distillation fractionnée dans le vide, et les différentes fractions ont été étudiées au point de vue de leur nature chimique. Ayant ainsi constaté que l'essence de marjolaine ne renfermait pas de composés aldéhydiques, l'auteur a saponifié l'autre moitié de la substance pour déterminer la nature des éthers.

Après deux distillations à 30 millimètres de pression, l'auteur a obtenu 15 fractions. L'analyse et la détermination des propriétés physiques de quelques-unes de ces fractions ont montré qu'elles étaient constituées par des substances pures.

La première fraction avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition à 30 mm. de pression	Densité $\left(\frac{11^\circ}{17^\circ}\right)$	α_D en tube de 100 mm.	Analyse
77 à 78°	0,852	+ 23	C. 88,62 %; H. 11,72 %

Ces nombres correspondent à un terpène $C^{10}H^{16}$.

La fraction 11 a donné les nombres suivants :

Point d'ébullition (30 millimètres)	Densité $\left(\frac{15^\circ}{17^\circ}\right)$	α_D (100 millimètres)	Analyse
117 à 119°	0,928	+ 15°,6	C. 77,46 %; H. 11,62 %

Ces nombres représentent la composition d'un corps en $C^{10}H^{18}O$.

345 grammes de fractions obtenues renfermaient ensemble 134 grammes de terpènes. L'essence de marjolaine contient donc 39 % de terpènes. Parmi les terpènes, l'auteur a pu déceler la présence du terpinène par le procédé Wallach (transformation du terpinène en terpinènenitrosile).

Pour établir l'identité du composé oxygéné, les fractions à point d'ébullition élevé ont de nouveau été soumises à la distillation fractionnée. 11 fractions ont ainsi été obtenues, dont les densités variaient de 0,921 à 0,931 et dont les points d'ébullition étaient situés entre 89,5 et 125° (11 millimètres).

La fraction 11 devait, d'après ses propriétés physiques, renfermer du terpinéol. Pour s'en assurer, l'auteur l'a soumise à l'oxydation, qui a fourni du trioxyhexahydrocymal $C^{10}H^{17}(OH)^3$ découvert par Wallach. La présence de terpinéol dans l'essence de marjolaine peut donc être considérée comme démontrée. Chose à noter, c'est le terpinéol droit qui fait partie de l'essence.

La saponification de l'autre moitié de l'essence de marjolaine a démontré que cette essenee renfermait 6 % d'éthers exprimés en acétate de terpinéol.

Pour identifier l'acide de ces éthers, 100 grammes d'essence ont été bouillis pendant quatre heures à 80-90° avec 2 grammes de potasse caustique dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool. La lessive alcaline a été épuisée par l'éther, acidulée par l'acide sulfurique et soumise à la distillation dans un courant de vapeur. La portion distillée était formée par de l'acide acétique.

Il résulte de ces recherches que l'essence de marjolaine se compose pour les deux cinquièmes de terpènes (parmi lesquels le terpinène) ; les trois cinquièmes restants sont formés principalement par du terpinéol droit. L'essence renferme des quantités variables d'éthers. Parmi les acides de ces éthers, on a constaté la présence de l'acide acétique.

Contribution à l'étude de l'essence de néroli, par E. Erdmann et H. Erdmann (*Berichte d.d. Chem. Gesellschaft*, 1899, p. 1213).

En étudiant l'essence de fleurs d'oranger, les auteurs ont constaté que la saponification des fractions bouillant au-dessus de 115° (à 10 millimètres de pression) fournit, entre autres produits, un acide cristallisé à saveur sucrée, mais piquante, et dont le point de fusion est situé à 140°. En chauffant cet acide pendant une heure à 200° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique, les auteurs ont obtenu, à leur étonnement, de l'*aniline*, à côté d'anhydride carbonique.

L'acide en question n'était autre que l'acide orthoamidobenzoïque.

La question s'est posée de savoir sous quelle forme l'acide anthranilique existait dans l'essence de néroli. Les auteurs ont trouvé que c'était sous forme d'un composé de nature basique. En effet, il est facile de démontrer la présence d'une base dans l'essence de néroli en agitant celle-ci avec de l'acide chlorhydrique étendu, diazotant la solution acide, après élimination de l'essence, et copulant avec un phénol. On peut aussi obtenir directement le chlorhydrate solide de cette base, en traitant par le gaz chlorhydrique l'essence de néroli en solution éthérée. Comme le sel ainsi obtenu est souillé d'impuretés, il est préférable d'opérer comme suit :

Un demi-kilogramme d'essence de fleurs d'oranger (les auteurs ont employé différents produits venant du midi de la France — « néroli bigarade », de Schmiller et Bompard à Grasse, « essence de néroli pétales extra », de Tomboral frères à Grasse, « essence de nérolibigarade », de Lelivier frères à Marseille) est soumis à la distillation à la pression de 12 millimètres, tant que les vapeurs qui distillent montrent la température de 115°. Le résidu, qui constitue 15 à 18 % de la quantité d'essence employée, laisse déposer par le refroidissement, surtout par le refroidissement artificiel, des lamelles cristallines molles. C'est un hydrocarbure homologue supérieur de la paraffine. Sans s'occuper de ce dépôt, on soumet le résidu à la distillation dans un courant de vapeur. Quand on a recueilli environ 2 litres d'eau condensée, on épuise celle-ci par l'éther. On fait sécher l'extrait éthéré au moyen de chlorure de calcium, et on le traite par un courant de gaz chlorhydrique sec. Au bout d'un certain temps, la solution éthérée se trouble et laisse déposer des aiguilles cristallines qui sont séparées par le filtre, lavées à l'éther, dissoutes dans l'eau et soumises à la distillation après addition d'une petite quantité de carbonate de soude. Il passe, avec la vapeur d'eau, une huile qui possède l'odeur caractéristique de l'essence de néroli, et qui est soluble dans une grande quantité d'eau. Par le refroidissement, cette huile se prend en cristaux blancs qui fondent de 23 à 24°. Le bois de sapin humecté par l'acide chlorhydrique est coloré par la substance en orangé intense. La solution éthérée de la substance montre une forte fluorescence bleue et laisse déposer, étant traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, le chlorhydrate

de la base en cristaux blancs. Ce sel fond à 178° en se décomposant, se dissout sans se décomposer dans une petite quantité d'eau, mais est dissocié partiellement par une grande quantité d'eau. La dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu fournit avec le chlorure de platine un sel double cristallisant en aiguilles jaunes. L'analyse de la base libre, ainsi que celle du sel double, a démontré que la substance en question était l'*éther méthylique de l'acide anthranilique* $C^8H^9AzO^2$.

Les auteurs avaient déjà préparé, il y a cinq ans, l'éther méthylique de l'acide anthranilique en faisant dissoudre cet acide dans l'alcool méthylique, saturant la solution par l'acide chlorhydrique, faisant bouillir pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, décomposant le chlorhydrate par la soude, et entraînant l'éther libre par un courant de vapeur. Ce procédé a fait l'objet d'un brevet (brevet allemand, n° 5946, du 21 mai 1898).

L'éther méthylique de l'acide anthranilique pur cristallise en gros cristaux à faces multiples, fond à 24°,5 et bout à 127° (11 millimètres de pression). Sa densité est de 1,163 à 26°. L'éther est aisément soluble dans les acides minéraux étendus, l'alcool, l'éther et les autres dissolvants organiques, et notablement soluble dans l'eau.

L'essence de néroli ne renferme que très peu d'éther méthylique de l'acide anthranilique. 1 kilogramme d'essence a fourni environ 2 grammes de cet éther. C'est encore un exemple de ce qu'une substance à point d'ébullition élevé peut exercer une iufluence déterminée sur le parfum d'une essence. Chose très curieuse, l'éther éthylique de l'acide anthranilique n'a aucune valeur comme parfum.

Le fait que l'azote peut jouer un certain rôle dans la composition des parfums les plus fins des essences n'a pas encore été signalé jusqu'à présent.

On savait, cependant, que les essences renfermaient de la triméthylamine et des nitriles. Les auteurs ont aussi découvert dans l'essence de néroli des dérivés du pyricol.

Sur la présence d'isopulégol dans le citronellal du commerce, par F. Tiemann (*Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1899, p. 825).

Ainsi que l'a montré R. Schmidt [1], le citronellal se transforme facilement en isopulégol sous l'action des acides.

L'isopulégol a pour formule :

```
CH³     CH²
   \   //
     C
     |
     CH
    /  \
H²C      CH. OH
 |        |
H²C      CH²
    \  /
     CH
     |
     CH³
```

La cétone correspondante, l'isopulégone, répond à la formule :

```
CH³     CH²
   \   //
     C
     |
     CH
    /  \
H²C      CO
 |        |
H²C      CH²
    \  /
     CH
     |
     CH³
```

Cette cétone présente deux isomères stéréochimiques, dont l'un fournit une semi-carbazone peu soluble dans l'éther et fusible à 180°, tandis que l'autre donne une semi-carbazone plus soluble dans l'éther et fusible de 171 à 172°.

Le mélange des deux carbazones fond de 173 à 174°.

Comme l'a montré l'auteur, d'un mélange de citronellal et d'autres composés terpéniques, le citronellal peut être séparé quantitativement en agitant le mélange à plusieurs reprises et pendant longtemps (vingt heures) avec une solution de sulfite de soude dans un courant d'acide carbonique.

On l'obtient ainsi à l'état de citronellalhydrosulfonate de soude stable qui passe en solution. Dans ce traitement du citronellal du commerce, on a obtenu plusieurs fois un résidu d'environ 6 $^0/_0$ qui sentait distinctement l'isopulégol. Ce résidu bouillait à la température de 92 à 95° à la pression de 13,5 mm. et avait un indice de réfraction de $n_D = 1,4677$, tandis que l'isopulégone bout à 21° (13 millimètres) et a pour indice de réfraction $n_D = 1,4729$.

Bien que ces nombres soient très voisins, il ne faut pas encore en tirer la conclusion que la portion non aldéhydique du citronellal du commerce est identique avec l'isopulégol. Les résidus mentionnés plus haut renferment aussi des alcools terpéniques, probablement du géraniol et du citronellol.

Pour déceler la présence de l'isopulégol, l'huile a été oxydée par le mélange chromique. L'isopulégol contenu éventuellement dans le résidu devait ainsi être transformé en isopulégone. La cétone obtenue a effectivement donné le mélange de semi-carbazones caractéristique de l'isopulégone et fusible à 173°. Par le traitement à l'éther, le mélange a été séparé en deux semi-carbazones isomères, l'une fusible de 179 à 180°, l'autre de 171 à 172°.

La présence d'isopulégol dans le citronellal du commerce peut donc être considérée comme démontrée.

(1) *Berichte*, t. XXIX, p. 913.

EXPLOSIFS

Contribution à l'étude du fulmi-coton

Par **MM. G. Lunge** et **E. Weintraub**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, XIX, p. 441).

La présente étude sur les éthers nitriques de la cellulose n'a pour objet que les produits obtenus par nitration de la cellulose au moyen d'un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique concentré. Encore n'a-t-elle pas la prétention d'épuiser complètement un aussi vaste sujet. Même en lui assignant des limites, il est certain que le nombre des combinaisons possibles, obtenues en faisant varier les conditions opératoires, est encore tellement considérable, que l'étude complète de tous ces corps exigerait un nombre d'expériences vraiment excessif.

Pour nous borner aux questions d'un intérêt tout à fait capital, nous avons étudié plus particulièrement :

a) Le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique, et les résultats obtenus en faisant varier ce rapport ;

b) Le rapport entre la quantité de cellulose et la quantité du mélange acide à l'action duquel on la soumet ;

c) La durée de la nitration ;

d) La température ;

e) Le mode de nitration.

Le rôle de chacune de ces conditions est loin d'être nettement défini, et, en réalité, il varie lui-même avec chacun des autres facteurs. Nous ajouterons que les expériences du genre de celles que nous allons décrire sont assez compliquées. Le lavage et le séchage de la cellulose nitrée exigent une dizaine de jours. De plus, on ne peut songer à mener de front un grand nombre d'expériences parallèles dans un laboratoire dépendant d'une maison d'enseignement. Si, dans les conditions ordinaires, la nitrocellulose est une substance parfaitement inoffensive, sa manipulation exige néanmoins de grandes précautions, et l'on ne peut songer à en conserver de grandes quantités à la fois dans les exsiccateurs.

Toutes ces circonstances expliquent suffisamment le très petit nombre de travaux qui ont été publiés jusqu'ici sur la nitration de la cellulose. Si nous possédons sur cette question de très remarquables études dues à Eder et à Vieille, il faut reconnaître que la majeure partie des nombreuses notes publiées constamment dans les revues spéciales ne présentent qu'un intérêt médiocre.

D'autre part, les résultats de Eder et ceux de Vieille diffèrent considérablement. Il y avait donc intérêt à rechercher le point essentiel, cause de cette divergence Malheureusement, le deuxième volume du *Mémorial des poudres et salpêtres*, qui contient le mémoire original de Vieille, ne se trouve plus dans le commerce, et nous avons dû nous borner aux extraits qu'en ont publiés les diverses revues techniques.

Généralités sur la marche des expériences

Le coton employé était de l'ouate « chimiquement pure ». Pour éliminer toute trace de matière grasse, l'échantillon était immergé d'abord pendant quelque temps dans une solution diluée de carbonate de soude, puis lavé à fond à l'eau, ensuite à l'alcool et finalement à l'éther.

La teneur en cendres de cette ouate était extrêmement faible. Plusieurs dosages ont donné, comme moyenne, 0,06 % de cendres. Immédiatement avant la nitration, le coton était séché à 100° C. jusqu'à poids constant, abandonné au refroidissement dans un exsiccateur, et aussitôt après introduit dans le nitrateur.

Le mélange acide était préparé au moyen d'acide sulfurique concentré, chimiquement pur, et d'acide nitrique fumant, de densité 1,52. Tous deux ont été analysés. Le premier contenait 95,62 % H^2SO^4, le second 93,16 % AzO^3H et 1,60 à 2 % AzO^2.

L'appareil de nitration se composait d'un cylindre en verre épais muni d'un couvercle en verre fermant hermétiquement et portant trois orifices. Dans l'un passait la douille d'un entonnoir à décantation; dans le second, un tube recourbé relié à une trompe à eau ; dans le troisième, un thermomètre. Ces trois appareils étaient fixés dans les orifices au moyen d'un mastic formé d'amiante et de verre soluble, en sorte que l'étanchéité était parfaite.

La cellulose est placée dans le nitrateur, le couvercle est mis en place, et l'on verse dans l'entonnoir le mélange des deux acides. Le tube latéral est alors relié à la trompe et l'on fait un vide aussi parfait que possible pour expulser la majeure partie de l'air que contient l'ouate. On ferme alors la communication avec la trompe, et l'on ouvre le robinet de l'entonnoir à décantation de manière à faire couler lentement le mélange acide sur la cellulose. Si la nitration doit être faite à une température plus élevée que la température ordinaire, on chauffe au préalable le mélange acide à une température supérieure de quelques degrés à celle que l'on a choisie, on l'introduit dans l'entonnoir, et on le laisse couler sur la cellulose dès qu'il s'est refroidi à la température voulue. Le thermomètre qui traverse le couvercle de l'appareil sert à suivre les variations de la température pendant la nitration.

Le nitrateur contenant le mélange est alors placé dans une cuve pleine d'eau que l'on chauffe à volonté.

Lorsque la nitration est achevée, on décante l'acide, on jette la nitrocellulose dans un entonnoir en

porcelaine muni d'une plaque filtrante, et l'on extrait l'excès d'acide à la trompe. La balle de nitrocellulose est alors jetée dans un grand volume d'eau, où on l'agite rapidement de manière à éviter toute élévation de température. On recommence le lavage sur l'entonnoir en porcelaine, d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, et l'on poursuit ce lavage jusqu'à ce que l'eau de filtration ne donne plus trace de réaction acide. Cette opération, dont la durée dépend de la structure physique de la nitrocellulose, exige généralement de deux à trois jours.

Le mode opératoire que nous venons de décrire n'était pas applicable dans toutes nos expériences. Lorsqu'on opère la nitration avec un mélange contenant un grand excès d'acide sulfurique, la nitrocellulose se présente sous forme de poudre composée de filaments très courts qui restent en suspension dans le liquide. Dans ce cas, le mélange d'acides et de nitrocellulose est versé lentement dans une grande quantité d'eau glacée, et le tout est filtré à la trompe. La nitrocellulose ainsi séparée est alors lavée par décantation dans une grande fiole d'Erlenmeyer. La nitrocellulose lavée est séchée soit au-dessus de l'acide sulfurique dans un exsiccateur à l'abri de la lumière, soit dans un appareil spécial traversé par un courant d'air à 40° C.

Le courant d'air, séché par passage dans de l'acide sulfurique et sur du chlorure de calcium, est dirigé dans un récipient en verre contenant la nitrocellulose. Le récipient est cylindrique et se termine à la partie inférieure par un tube recourbé à angle droit. Au-dessus de l'étranglement est fixée une plaque filtrante en porcelaine, sur laquelle on place la nitrocellulose. La partie supérieure porte un bouchon rodé, muni de deux orifices : l'un pour le dégagement du gaz, l'autre destiné à recevoir un thermomètre dont le réservoir descend jusqu'à la couche de nitrocellulose.

D'une façon générale, nous avons toujours couplé deux appareils de ce genre, en répartissant le courant d'air au moyen d'un tube en **T**. De cette manière, on pouvait conduire deux dessications à la fois. Pour chauffer et maintenir ces appareils à une température déterminée, ils étaient placés dans une caisse garnie d'amiante et dont le fond était chauffé par une toute petite flamme. Le corps de la caisse est formé de plaques d'amiante reliées entre elles au moyen d'un treillis de fil de fer. Les joints des plaques sont garnis de feuilles d'amiante trempées dans du verre soluble. Le couvercle supérieur, également en amiante, est mobile, et porte deux ouvertures qui livrent passage au thermomètre et au tube d'arrivée d'air. L'une des parois de la caisse porte également deux ouvertures pour les tubes de sortie d'air dont les extrémités aboutissent au fond du sécheur.

Au-dessus de la couche de nitrocellulose, deux parois opposées de la caisse portent de petites fenêtres, qui permettent d'apercevoir la couleur de l'atmosphère dans le cylindre. Enfin, pour protéger la caisse contre l'action directe de la flamme, on la place sur une feuille d'amiante.

Ce petit appareil, dont la construction exige à peine une heure de travail, rend d'excellents services. Lorsque la flamme est convenablement réglée, les variations de température au cours de plusieurs heures d'opération ne dépassent pas 0°,5 à 1° C.

L'air qui a servi à la dessiccation est dirigé, à sa sortie du nitrateur, dans un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique concentré, afin de retenir toute trace de gaz nitreux qu'aurait pu dégager la nitrocellulose sous l'action de la chaleur. Les deux laveurs à acide sulfurique (un pour chaque nitrateur) sont reliés, au moyen d'un tube en **T** à une même trompe à eau qui aspire l'air.

L'emploi de cet appareil permet d'économiser beaucoup de temps, car le séchage complet de la nitrocellulose dans un exsiccateur ordinaire, jusqu'à poids constant, exige de sept à huit jours, au lieu de douze à quinze heures qu'exige le séchage dans l'appareil en question.

Des recherches parallèles, faites sur des échantillons d'un même produit, séchés respectivement par les deux systèmes, ont donné exactement les mêmes résultats au point de vue de la teneur en azote. Toutefois, la nitrocellulose séchée dans l'appareil en amiante subit une très légère décomposition. L'acide sulfurique du laveur qui fait suite à l'appareil de dessiccation ne se colore en rose que par l'addition de deux à trois gouttes de permanganate décinormal, ce qui indique la présence d'une trace de gaz nitreux. De plus, la vapeur d'eau qui s'échappe du sécheur possède, avant son passage dans l'acide sulfurique, une réaction nettement acide. En conséquence, et bien que les résultats analytiques fournis par les deux systèmes de séchage soient pratiquement identiques, dans les essais d'une grande importance nous avons préféré employer l'ancienne méthode de séchage dans l'exsiccateur, qui exige beaucoup plus de temps, mais donne des résultats plus certains.

Les dosages d'azote dans la nitrocellulose séchée ont été faits au moyen de l'appareil de Lunge. La dissolution de la nitrocellulose dans l'acide sulfurique concentré était effectuée directement dans l'appareil à agitation, qui était muni, dans ce but, d'un entonnoir à col de cygne. Pour la nitrocellulose en courts filaments, qui se réduit aisément en poudre et ne peut être introduite aisément dans l'entonnoir sans risques de pertes, la dissolution était effectuée dans un flacon à tare bouché.

La dissolution dure ordinairement une demi-heure à une heure. Toutefois, dans certains cas où la nitrocellulose présente un état physique particulier, qui s'oppose à son imbibition, la dissolution exige plusieurs heures, parfois un jour entier.

Les résultats analytiques sont très exacts. Les écarts entre des dosages parallèles excèdent rarement 0,1 à 0,2 cc. AzO pour 1 gramme de substance, soit environ 0,01 % d'azote. Ces résultats sont exprimés, d'une façon générale, *en centimètres cubes de* AzO (*à* 0° C. *et* 760 *millimètres*) *pour* 1 *gramme de nitrocellulose*. Dans quelques cas seulement, ils sont indiqués en azote pour cent. Mais le premier mode d'expression est évidemment le plus rationnel ; les écarts et les limites sont beaucoup plus tranchés que dans le second mode, qui fournit des chiffres dix-sept fois plus faibles.

Outre ce dosage d'azote, on a examiné la nitrocellulose au point de vue de son action sur la lumière polarisée. On y a également recherché qualitativement, et au besoin quantitativement, la cellulose non modifiée.

Nous avons encore déterminé sa solubilité dans l'alcool éthéré (3 parties d'éther et 1 partie d'alcool), par immersion de plusieurs jours dans ce solvant.

Nous avons effectué plus de cent nitrations de cellulose au moyen du mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré. Et cependant, malgré cette somme de travail considérable, nos résultats sont insuffisants à élucider la question des influences dues aux différentes conditions de nitration. Notre exposé ne saurait donc être considéré comme définitif. Il sera prochainement complété par des expériences que nous poursuivons à l'heure actuelle.

I. — Sur le degré de nitration maximum que l'on peut réaliser au moyen du mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique de densité 1,52

Sur ce point, les résultats d'Eder (1) et ceux de Vieille sont absolument contradictoires. Eder a analysé le produit obtenu par la nitration au moyen d'un mélange de 3 parties en poids d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique fumant. Ce produit, après digestion dans l'alcool éthéré (qui dissout 1,2 à 5,8 % de la substance) et séchage, contient 13 91 % d'azote (13,74 et 13,82 d'après d'autres analyses), ce qui correspond à 222,12 cc. AzO pour 1 gramme de nitrocellulose. L'hexanitrate correspond théoriquement à 14,17 % d'azote (226,27 cc. AzO pour 1 gramme). En conséquence, Eder considère son produit comme l'hexanitrate de cellulose réel.

D'après Vieille (2), par contre, le produit de nitration maximum, obtenu dans les mêmes conditions, donne seulement 214 centimètres cubes AzO pour 1 gramme, soit 13,40 % d'azote, ce qui correspondrait à une cellulose endécanitrée (C^{24}) ou bien à un mélange à parties égales de cellulose hexanitrée et de cellulose pentanitrée (C^{12}). Théoriquement, l'endécanitrocellulose correspondrait à 215,17 cc. AzO pour 1 gramme, soit à 13,47 % d'azote. Pour cette raison, et pour d'autres motifs encore, Vieille a doublé la formule de la cellulose, et il admet que celle de la cellulose au maximum de nitration correspond à $C^{24}H^{29}O^{9}$ $(O.AzO^{2})^{11}$. Ce résultat a été confirmé par d'autres expérimentateurs français, tels que Vignon (3), qui, après nitration prolongée au moyen de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique de densité 1,30, n'a obtenu que 213 centimètres cubes AzO par gramme.

En Allemagne, au contraire, les résultats d'Eder ont été confirmés par Romocki (4) et par O. Guttmann, qui dit avoir obtenu, en grand, de la nitrocellulose à 13,65 % d'azote.

Comme cette question présente une grande importance au point de vue de la détermination du nombre de degrés de nitration de la cellulose et au point de vue de la solubilité de la pentanitrocellulose dans l'alcool éthéré, nous avons cherché à la résoudre par des expériences multipliées.

Les premières expériences ont été faites avec le mélange de 1 partie d'acide nitrique de densité 1,52 et de 3 parties d'acide sulfurique de densité 1,84. Pour 2,5 gr. environ de cellulose, on a employé 30 grammes d'acide nitrique et 90 grammes d'acide sulfurique, soit environ 70 centimètres cubes de mélange. Après un contact de vingt-quatre heures, pendant lesquels la température fut maintenue à 15°, le produit soumis à l'analyse a donné 213,30 — 213,71 — 213,15 cc. AzO pour 1 gramme.

Une autre expérience, faite à 10° C. pendant dix heures, a fourni un produit qui donnait 213,63 cc. AzO pour 1 gramme. Les résultats obtenus à température plus haute (40° C.) ou à une température plus basse (0° C.) seront indiqués plus loin, dans le chapitre relatif à l'action de la température. On verra que ce facteur ne modifie pas le degré de nitration.

En dehors de la question de température, nous pouvions penser que le rapport des quantités respectives d'acides avait une influence sur le résultat de la nitration. Et, en effet, si l'on augmente la proportion d'acide sulfurique, le degré de nitration s'abaisse. Si, au contraire, on diminue la proportion d'acide sulfurique, on constate une augmentation très nette, mais extrêmement faible, de la teneur en azote. Sans entrer dans le détail de toutes nos expériences, qui sont d'ailleurs résumées dans un tableau que l'on trouvera plus loin, nous pouvons dire dès à présent que le maximum de la teneur en azote correspond à l'emploi de 0,25 p. en poids d'acide sulfurique pour 1 partie en poids d'acide nitrique. Dans ces conditions, 1 gramme de nitrocellulose fournit 214,61 cc. AzO. C'est d'ailleurs la teneur maximum absolue que nous ayons jamais réalisée jusqu'ici dans toutes nos expériences.

Ce résultat concorde très bien avec celui de Vieille, qui a obtenu 214 centimètres cubes, et ce chiffre se rapproche tellement du chiffre théorique (215,17 cc.) correspondant à l'endécanitrocellulose, que l'on peut admettre, avec Vieille, l'existence d'un corps unique, et non pas celle d'un mélange d'hexa et de pentanitrocellulose.

Comme ces recherches avaient remis en question l'existence même de l'hexanitrocellulose, nous avons cru intéressant de remplacer l'acide sulfurique par un autre agent de déshydratation, et nous avons choisi l'anhydride phosphorique. Warren (5) avait déjà utilisé cet argent, mais d'une façon absolument incompréhensible, puisque le mélange d'acide sulfurique concentré et d'anhydride phosphorique dont il s'est servi dissout, comme on le sait, la nitrocellulose en la saponifiant. Hoitsema (6) a également publié le résultat de recherches analogues, au moment même où nous venions de terminer nos propres expériences.

Nous avons mélangé des poids égaux d'acide nitrique et d'anhydride phosphorique, et nous avons fait agir 200 centimètres cubes du mélange sur 2,5 gr. de cellulose. Après vingt-quatre heures d'action, le produit obtenu a donné, *a*) 221,44 cc., *b*) 221,63 cc. AzO, soit en moyenne 13,87 % d'azote. Nous n'avons pas voulu poursuivre ces expériences pour ne pas empiéter sur les recherches de Hoitsema. Mais, pour nous, les résultats obtenus montrent clairement que la plus faible teneur en azote fournie par

(1) *Berl. Ber.*, XIII, 176. — (2) *Compt. rend.*, XCXV (1882). 133. — (3) *Comptes rendus*, 6 juin 1898.
(4) Voici comment Romocki (*Geschichte der Explosivstoffe*, vol. II, p. 192) interprète les travaux de Vieille : « Le fulmi-coton obtenu par Vieille... et qui donne 202,1 cc. AzO par gramme, soit 12,67 % d'azote, est considéré par lui *comme le produit d'une onzième nitration.* (!) » Est-il besoin d'ajouter que jamais Vieille n'a songé à une pareille définition ?
(5) *Moniteur scientifique*, janvier 1898, p. 52.
(6) *Moniteur scientifique*, juillet 1898, p. 500.

le mélange nitrique-sulfurique ne tient nullement aux impuretés de la cellulose soumise aux essais. La teneur de 13,87 % ne s'écarte pas sensiblement du chiffre théorique (14,17 %) que fournirait l'hexanitrocellulose.

La conclusion des expériences précédentes peut être résumée ainsi qu'il suit :

Conformément aux conclusions antérieures de Vieille, *le degré de nitration maximum réalisable par l'emploi du mélange nitrique-sulfurique est la cellulose endécanitrée* (C^{24}). *D'autre part, la formation de cellulose dodécanitrée et de cellulose hexanitrée réelle* (C^{12}) *est possible, puisque, par des moyens différents, on obtient des produits dont la teneur en azote se rapproche très sensiblement de celle de l'hexanitrocellulose.*

II. — Sur la solubilité de la pentanitrocellulose dans l'alcool éthéré

Sous cette forme générale, la question de la solubilité de la pentanitrocellulose dans l'alcool éthéré ne saurait être résolue d'une façon bien nette. La structure de la molécule de cellulose est tellement compliquée qu'il y a lieu de considérer séparément les diverses pentanitrocelluloses : celles qui sont solubles dans l'alcool éthéré, et celles qui ne le sont pas.

Cette question, dont nous nous occupons encore actuellement, est fort controversée. On peut cependant la préciser ainsi :

« La pentanitrocellulose que l'on obtient dans les conditions ordinaires, par nitration de la cellulose au moyen d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré, est-elle oui ou non soluble dans l'alcool éthéré ? »

Eder et Vieille ont abordé, sous sa forme générale, la question de la solubilité de la pentanitrocellulose ; mais ils ont abouti à des résultats contradictoires. D'après Eder, la pentanitrocellulose est soluble dans l'alcool éthéré. D'après Vieille, elle ne l'est pas ; la solubilité ne commence que lorsque la teneur en azote tombe à 190 centimètres cubes AzO pour 1 gramme, ce qui correspond à peu près à la nonanitrocellulose (C^{24}) qui fournit 190,95 cc. AzO pour 1 gramme. Et c'est là même, pour Vieille, une nouvelle raison d'écrire la formule de la cellulose en C^{24}.

Comme nous l'avons dit plus haut, il faut se baser sur des conditions bien déterminées, et, pour cela, n'opérer que sur un produit obtenu avec des acides concentrés. D'autre part, en raison même de l'incertitude qui règne sur la constitution chimique de la substance, le problème ne peut être résolu que par une voie indirecte.

A. — Le produit obtenu par nitration au moyen de mélanges contenant de 1/4 à 3 parties en poids d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique était sensiblement une endécanitrocellulose. Ce produit abandonne, comme l'on sait, à l'alcool éthéré, quelques unités pour cent d'une cellulose de nitration inférieure.

Le produit obtenu par nitration au moyen de 3 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide nitrique donnait 213,30 cc. AzO et contenait de 1,7 à 1,9 % de matière soluble dans l'alcool éthéré. Par contre, le produit obtenu par nitration au moyen de 1/4 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'acide nitrique donnait 214,61 cc. AzO et ne contenait que, 0,95 à 1,17 de matière soluble. Le premier résultat concorde avec les données d'Eder, Abel (1) et autres. Eder a trouvé que la partie soluble contenait 11,98 % d'azote.

Ayant opéré sur de petites quantités, nous n'avons pas pu faire l'analyse de la partie soluble. Mais la direction de la fabrique de fulmi-coton de Thun a eu l'obligeance de nous procurer un fort lot de cellulose de haute nitration sur lequel nous avons pu procéder à des essais. La teneur de ce produit en azote a été trouvée égale à 211,46 cc. — 211,45 cc. — 211,11 cc. AzO pour 1 gramme. Il contenait 3,6 à 4,1 % de constituants solubles dans l'alcool éthéré.

Cette nitrocellulose a d'abord été épuisée à l'alcool chaud. L'extrait alcoolique a laissé déposer une masse d'un brun sale. Le résidu de l'extraction a été traité par l'alcool éthéré, la solution a été précipitée par l'eau ; le précipité a été filtré et séché. La partie soluble ainsi isolée a donné 193,30 cc. et 192,85 cc. AzO pour 1 gramme, ce qui correspond à 12,10 % d'azote, et confirme ainsi le résultat d'Eder. Ceci ne veut pas dire que nous soyons obligés d'admettre les conclusions d'Eder ; loin de là. D'après Eder, en effet, l'hexanitrocellulose, obtenue par nitration de la cellulose, est souillée d'une petite quantité de produit soluble dans l'alcool éthéré, qu'il considère comme un mélange de penta et de tétranitrocellulose (C^{12}). Or, d'après le résultat de nos expériences, le produit de nitration fournit seulement 214,6 cc. AzO, ce qui permet de le considérer soit comme une endécanitrocellulose unique (C^{24}), soit comme un mélange d'hexa et de pentanitrocellulose (C^{12}). Comme ce même produit est insoluble dans l'alcool éthéré (abstraction faite des impuretés qui l'accompagnent), il faut, si l'on veut conserver la classification d'Eder, admettre que la pentanitrocellulose est insoluble dans l'alcool. L'hypothèse d'après laquelle la pentanitrocellulose serait soluble, mais deviendrait à peu près insoluble en présence d'une égale quantité d'hexanitrocellulose, est bien invraisemblable. Si, au contraire, on admet la solubilité de la pentanitrocellulose, il faut abandonner la classification d'Eder, et considérer le fulmi-coton obtenu par le procédé ordinaire comme une endécanitrocellulose. La composition de la petite quantité de corps soluble mélangé à cette endécanitrocellulose ne peut être déduite du fait même de la séparation ; mais, jusqu'à preuve du contraire, on peut le considérer comme un corps unique.

B. — Nous avons vu que le degré de nitration maximum correspond à l'emploi du mélange acide composé d'un quart d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique. Ce degré de nitration tombe rapidement à mesure que la proportion d'acide sulfurique descend au-dessous de cette limite. Si l'on emploie de l'acide nitrique additionné de 1/10 seulement de son poids d'acide sulfurique, on obtient au bout de vingt-quatre heures un produit qui fournit 203,50 cc. AzO, soit 1 centimètre cube de moins que la pentanitrocellulose. Ce produit est pratiquement insoluble dans l'alcool éthéré. Il n'abandonne à ce

(1) *Dingl. polyt. Journ.*, 185, 154, 157.

solvant que 2,1 à 2,25 % de son poids. Si l'on tient absolument à admettre la solubilité de la pentanitrocellulose, on en est réduit, dans le cas actuel, à supposer que l'on a affaire à un mélange d'hexa et de tétranitrocellulose, et que la solubilité de cette dernière est complètement annulée dans le mélange. Il est à peine besoin d'ajouter que cette hypothèse est bien peu soutenable. De tous les produits que nous avons eus entre les mains, aucun n'accusait, au microscope polarisant, une plus grande homogénéité. Toutes les fibres brillaient également d'un bel éclat bleu, et nous n'avons pu déceler aucune trace de cellulose non transformée.

Vieille a déjà fait usage, pour la nitration, d'acide sulfurique concentré et pur. En répétant son expérience, nous avons obtenu un produit qui donnait 201,35 cc. AzO (Vieille avait obtenu 202,1 cc.), et qui, conformément aux résultats de Vieille, est insoluble dans l'alcool éthéré. Au microscope polarisant, toutes les fibres paraissaient identiques. Il n'est pas impossible que le produit ainsi obtenu renferme une pentanitrocellulose unique ; mais, dans tous les cas, cette pentanitrocellulose est insoluble dans l'alcool éthéré.

C. — Si l'on inverse le rapport des acides, et si l'on emploie 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, la teneur en azote s'abaisse encore, mais très lentement. Par contre, la solubilité dans l'alcool éthéré augmente. Avec 6 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, on obtient au bout de deux semaines d'une action très lente un produit qui fournit 203,76 cc. AzO pour 1 gramme, ce qui correspond à peu près à la teneur en azote de la pentanitrocellulose. Ce produit contient 19,17 % de composés solubles. L'analyse du résidu a indiqué une teneur de 207,97 cc. AzO pour 1 gramme. D'après la teneur en azote du produit primitif et celle du résidu insoluble, on calcule aisément que la teneur de la partie soluble correspond à 187,24 cc. AzO. La partie insoluble est à peine un peu plus nitrée que la pentanitrocellulose, tandis que la partie soluble se rapproche, par sa composition, de la limite indiquée par Vieille (190 centimètres cubes AzO).

Jusqu'ici, il n'a pas été possible d'aller plus loin dans cette voie. Ainsi, avec 8 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, le produit contient encore, après deux semaines de traitement, 4,48 % de cellulose non modifiée ; mais la présence de petites quantités de cellulose non modifiée diminue la solubilité dans l'acétone, corps dont il faut tenir compte lorsqu'on détermine la solubilité dans l'alcool éthéré.

D. — Eder croit avoir trouvé, dans le fait suivant, une preuve de la solubilité de la pentanitrocellulose : Si l'on dissout du coton-collodion dans de l'acide nitrique de densité 1,40 à la température de 60° C., on obtient un produit qui, d'après Eder, accuse une teneur en azote de 12,84 à 13,02 % (teneur un peu supérieure à celle de la pentanitrocellulose), et qui est aisément soluble dans l'alcool éthéré.

Plus récemment, Cross et Bevan ont répété l'expérience (1) et en ont interprété le résultat dans le même sens qu'Eder. Il est cependant évident qu'en dissolvant dans l'acide nitrique chaud un corps de structure aussi compliqué que la nitrocellulose, et en prolongeant l'action de cet acide pendant une heure, on doit provoquer une modification profonde de la molécule de cellulose. Nous avons répété, en faisant varier les conditions, l'expérience d'Eder. Suivant la température, la durée d'action, la quantité d'acide nitrique employée, on obtient tous les produits possibles. Dans nos expériences, la teneur en azote de ces produits variait depuis 157 centimètres cubes AzO jusqu'à 198 centimètres cubes AzO pour 1 gramme. Mais il y a plus. En opérant exactement dans les mêmes conditions, on obtient des produits dont les teneurs en azote diffèrent de 10 centimètres cubes AzO. Il ne nous est jamais arrivé d'obtenir un produit à 204 centimètres cubes AzO, qui correspondrait à la pentanitrocellulose ; mais il est fort possible qu'on y arrive en faisant varier les conditions opératoires.

Au début, la solution obtenue est précipitable par la soude. Elle perd cette propriété si la digestion dans l'acide est prolongée davantage. Cette solution ne peut contenir ni de la cellulose de coton, ni un éther nitrique analogue à la nitrocellulose ordinaire, puisque l'un et l'autre de ces corps seraient précipitables par la soude. Si l'état dans lequel se trouve la nitrocellulose dans cette solution nous est inconnue, si nous ignorons la nature des métamorphoses qu'elle subit, il n'en est pas moins certain que le phénomène est extrêmement compliqué. Il y a évidemment une différence profonde entre les produits de nitration obtenus par cette dissolution des hydrates de carbone (les xyloïdines) et les produits qui n'entrent pas en solution (les pyroxylines). On peut ajouter que, dans certaines conditions de dissolution, on peut obtenir une cellulose pentanitrée, qui est soluble dans l'alcool éthéré, et qu'il s'agit là d'une modification de la pentanitrocellulose, modification qui ne présente pas d'intérêt dans l'étude spéciale du fulmi-coton. Que cette pentanitrocellulose se dissolve en même temps que le coton-collodion ordinaire dans l'alcool éthéré, comme le sucre se dissout dans l'eau, c'est là évidemment ce qu'Eder a déjà observé. Mais il faut remarquer que, dans nos expériences, nous avons fréquemment obtenu des produits donnant 175 à 178 centimètres cubes AzO, et qui étaient facilement solubles dans l'alcool. Donc, en adoptant cette façon de considérer la pentanitrocellulose, comme soluble dans l'atcool éthéré, on devrait également considérer la tétranitrocellulose (117,83 cc. AzO) comme soluble dans l'alcool, alors que, d'après Eder lui-même, le tétranitrate de cellulose est insoluble dans ce réactif. Les produits obtenus sont facilement et totalement solubles dans l'acide sulfurique concentré, et ils diffèrent, à ce point de vue, du fulmi-coton ordinaire.

E. — Les expériences suivantes montrent que l'on peut également obtenir une variété de pentanitrocellulose soluble dans l'alcool,

D'après Hönig et Schubert (2), la cellulose traitée par l'acide sulfurique concentré fournit des éthers sulfuriques solubles dans l'eau. La formule générale de ces éthers est

$$C^{6n}H^{10n}O^{5n-x}(SO^4)^x.$$

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1899, n° 25.
(2) *Monatshefte für Chemie*, VI (1885), p. 708 ; VII, p. 455.

On peut isoler ces corps, qui, traités par l'alcool, régénèrent la cellulose. Hönig et Schubert ont pu ainsi préparer toute une série de celluloses à propriétés variables, depuis celles qui se rapprochent de la cellulose de coton, et qui sont insolubles dans l'eau, jusqu'à celles qui se rapprochent de la dextrine, et sont parfaitement solubles.

Toujours d'après les mêmes auteurs, si l'on arrose la cellulose avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré, dans une capsule de verre, et si l'on ajoute ensuite à la masse un mélange froid de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique concentré, on obtient des produits nitrés, ressemblant à de la neige, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et dont la teneur en azote varie suivant la quantité d'acide sulfurique employée et suivant la température de l'opération. En observant autant que possible des conditions identiques, on a obtenu des produits donnant respectivement 162,96 — 165,77 — 180,00 cc. AzO pour 1 gramme.

Si, au contraire, on dissout la cellulose dans une grande quantité d'acide sulfurique, et si on la précipite aussitôt avec de l'acide nitrique concentré, on obtient des produits de nitration élevée. Les résultats, dans ce cas, sont plus constants, bien qu'il y ait encore des écarts de composition dans les produits obtenus.

Voici, par exemple, la description d'une expérience :

Environ 2 grammes de cellulose bien sèche sont dissous dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; puis, aussitôt après, on laisse couler sur la solution 25 à 30 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. La solution sulfurique est maintenue dans de la glace et l'on veille à ce que la température ne dépasse pas 15° C. Lorsque tout l'acide nitrique est ajouté, on abandonne le tout à la température ordinaire. La solution se trouble peu à peu, et il se sépare une masse plastique. On abandonne encore douze heures au repos et on verse le mélange dans une grande quantité d'eau. On obtient ainsi une poudre blanche, floconneuse, présentant les propriétés suivantes : elle est soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique ; l'eau la précipite de sa solution alcoolique sous forme d'une masse gélatineuse. Au nitromètre, elle donne 200,9 à 202,01 cc. AzO [1]. Cette substance peut être purifiée par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau. Elle est facilement soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Naturellement, la seule conclusion que l'on puisse tirer de ces expériences est qu'il est possible d'obtenir une variété de pentanitrocelluloses que l'on peut considérer peut-être comme des pentanitrodextrines ou comme des pentanitroamyloïdes, et qui sont solubles dans l'alcool.

En résumé, la conclusion des expériences que nous avons décrites peut être énoncée ainsi :

La pentanitrocellulose, obtenue par nitration au moyen d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré, est insoluble dans l'alcool éthéré; la solubilité des produits existant dans ces mélanges paraît commencer lorsque la teneur en azote tombe à 190 centimètres cubes AzO pour 1 gramme (Cette conclusion concorde exactement avec les résultats obtenus par Vieille). On peut admettre comme possible l'existence, dans ce corps, d'un individu chimique — l'endécanitrocellulose (C^{24}), *— ou bien, d'après Eder, d'une tétranitrocellulose ou d'une trinitrocellulose* (C^{12}). *Dans toutes les opérations où l'on amène à l'état de* SOLUTION *soit la nitrocellulose, soit la cellulose elle-même, on peut aboutir à des nitrodérivés de celluloses* PLUS SIMPLES, *qui, d'après leur teneur en azote, peuvent être considérées comme des pentanitrocelluloses, et qui sont solubles dans l'alcool éthéré et même dans l'alcool pur.*

Les produits que l'on obtient par nitration au moyen d'acides dilués feront l'objet de recherches ultérieures. Mais il suffit de jeter un coup d'œil sur les tables de Bruley [2] pour se convaincre que, dans ce cas, les réactions ne sont pas aussi simples que l'indiquent les théories d'Eder ou de Vieille. Cette question ne peut être éclaircie que par des recherches expérimentales sur les conditions suivant lesquelles se forment les pentanitrocelluloses solubles et insolubles.

III. — Influence du rapport entre les poids d'acide sulfurique et d'acide nitrique sur la marche de la nitration

L'étude de cette question se résume jusqu'ici dans cette courte remarque de Vieille : « Un grand excès d'acide sulfurique agit surtout sur la vitesse de la réaction, qui se trouve fortement diminuée [3] ».

Les expériences que nous avons entreprises pour évaluer numériquement cette influence confirment la règle énoncée ci-dessus ; elles indiquent, en outre, que les proportions relatives des deux acides n'ont qu'une faible influence sur la limite de nitration que l'on peut atteindre.

Les résultats sont consignés dans les deux tableaux ci-après.

La marche des essais était la suivante. On employait toujours 2,5 gr. de cellulose et 30 grammes d'acide nitrique ; seule la proportion d'acide sulfurique variait [4]. De cette façon, le rapport de la quantité de cellulose à la quantité du mélange nitrant est variable d'une expérience à l'autre ; mais c'est là une condition indispensable, car si l'on opérait inversement, c'est-à-dire si l'on employait toujours le même volume de mélange, la quantité absolue d'agent nitrant (c'est-à-dire d'acide nitrique) tomberait rapidement beaucoup trop bas. Le rapport de la quantité de cellulose à la quantité d'acide nitrique est donc 2,5 : 30. Dans les cas où la quantité absolue d'acide sulfurique aurait été trop faible pour imprégner la substance, on a été obligé d'augmenter le volume de liquide nitrant, et par suite de modifier le rapport ci-dessus. Mais cette modification est sans effet, comme l'a montré une expérience directe, ef-

---

(1) Des expériences tout à fait récentes montrent que, par ce moyen, on peut obtenir des produits encore plus nitrés (jusqu'à 220 centimètres cubes AzO pour 1 gramme), et qui sont complètement solubles dans l'alcool.

(2) *Mémorial des poudres et salpêtres*, VIII (1895-1896), p. 119.

(3) *Comptes rendus*, 1895, p. 132.

(4) Pour la nitration avec l'acide nitrique seul, et pour celles dans lesquelles on employait 1 partie d'acide nitrique pour 1/4 ou 1/2 partie d'acide sulfurique, on a employé un plus grand volume d'acide nitrique (ou un plus grand volume du mélange acide), afin que la cellulose fût complètement immergée.

fectuée avec 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique. Par contre, il ne faut pas oublier que, dans les expériences faites avec un grand excès d'acide sulfurique, toute augmentation de la quantité absolue d'acide nitrique (les deux quantités restant d'ailleurs proportionnelles) modifie la vitesse de la réaction et l'état final du produit obtenu. Les expériences de cette catégorie ne sont pas encore terminées.

TABLEAU I

Température : 19°C. — Les rendements sont exprimés en % de cellulose

Acide nitrique	Acide sulfurique	1/2 heure		24 heures		3 jours	
		c. cubes AzO pour 1 gr.	Rendement	c. cubes AzO pour 1 gr.	Rendement	c. cubes AzO pour 1 gr.	Rendement
1 partie	0 partie	200,07	162,75 %	201,35	163,32 %	—	—
1 »	1/10 »	—	—	203,56	165,02 »	—	—
1 »	1/4 »	214,52	175,69 »	214,41	175,77 »	—	—
1 »	1/2 »	—	—	214,21	175,22 »	—	—
1 »	1 »	213,06	174,56 »	213,43	174,75 »	—	—
1 »	2 parties	211,00	174,14 »	212,51	175,98 »	—	—
1 »	3 »	202,90	166,14 »	213,74	176,44 »	213,35	175,55 %
1 »	4 »	—	—	210,40	175,12 »	—	—
1 »	5 »	129,81	130,88 »	208,85	166,60 »	—	—
		25,44 % de cellulose non transformée		Traces de cellulose non transformée			

TABLEAU II

Température : 19°-20°C

Acide nitrique	Acide sulfurique	3 jours			8 jours			15 jours			30 jours		
		c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement %	Cellulose non transformée %	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement %	Cellulose non transformée %	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement %	Cellulose non transformée %	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement %	Cellulose non transformée %
1 partie	6 parties	201,44	162,40	0,85	—	—	—	203,26	169,80	0,00	—	—	—
1 »	7 »	173,33	151,60	10,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 »	8 »	—	—	—	173,61	144,62	10,7	—	—	—	186,57	152	4,48
1 »	9 »	123,42	120,11	forte proportion non dosée	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 »	10 »	—	—	—	86,56	65	41,12	—	—	—	—	—	—

Celles que nous allons décrire ont été faites en été. La température choisie pour la nitration était la température ambiante ; elle était de 19° à 20° pendant le jour. Pour les expériences dont la durée n'était que d'une demi-heure, la température était maintenue rigoureusement constante. Pour celles dont la durée était égale ou supérieure à vingt-quatre heures, il a été impossible d'obtenir cette constance, la nitration se poursuivant pendant la nuit. Pour la nitration au moyen de mélanges qui ne renferment pas une trop forte proportion d'acide sulfurique, on peut négliger l'influence de petites variations de température.

Les expériences actuellement en cours, relatives à l'influence de la température sur la nitration au moyen de 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, montrent que les résultats sont les mêmes entre 13° et 15°, et entre 19° et 20°. L'influence de la température se fait sentir au contraire très fortement lorsque l'on augmente considérablement la quantité d'acide sulfurique. Des essais avec un mélange de 1 partie d'acide nitrique et de 11 parties d'acide sulfurique seront faits prochainement dans le but d'élucider complètement ce point. Quelques-uns de ces essais ont déjà été faits pendant la saison chaude. La température diurne était de 19 à 20° C. Au bout de deux semaines d'une nitration très lente, faite sur 2,4614 gr. de cellulose, il ne restait dans le bain que 0,4062 gr. de substance non dissoute, donnant 58 centimètres cubes AzO pour 1 gramme, et renfermant 53,31 % de cellulose non dissoute. (Ces résultats ne sont qu'approximatifs, étant donné le faible poids de substance). Dans un autre essai, fait sur 2,5092 gr. de cellulose, on a obtenu une dissolution totale au bout de huit jours.

L'essai a été recommencé en hiver. La température moyenne pendant le jour était de 13° ; elle était beaucoup plus basse pendant la nuit. Au bout de deux semaines, les 8,5300 gr. de cellulose employée ont donné 12,89 gr. de nitrocellulose à 188,03 cc. AzO par gramme, et ne renfermant que 3,81 % de cellulose non modifiée. Au bout de vingt-quatre heures seulement, la teneur en azote ne correspondait qu'à 142,82 cc. AzO par gramme, et la proportion de cellulose non transformée était de 18,25 %. Par contre, si l'on conduit la nitration à 40-50° C., la cellulose se dissout complètement en trois heures.

Moins grande, mais encore appréciable, est l'influence de la température pour les mélanges de 7 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide nitrique. Comme on peut le voir par le tableau ci-dessus, le degré de nitration tombe à mesure que s'élève la quantité d'acide sulfurique employé. Alors que,

pour le mélange 6 : 1 le degré de nitration à 19° C. correspond à 203,26 cc. AzO, on n'arrive à un résultat à peu près semblable (207,95 cc.) qu'au bout d'un mois lorsqu'on emploie le mélange 7 : 1 à la température de 13° C. Aussi, les chiffres du tableau II n'ont-ils qu'une valeur relative.

Il serait très compliqué de maintenir une température constante pendant quinze ou trente jours, et de faire varier cette température suivant les essais. Le résultat final serait absolument hors de proportion avec les difficultés à surmonter. Les recherches que nous avons exposées plus haut suffisent d'ailleurs amplement à caractériser d'une façon générale et complète l'influence du rapport entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Les conclusions certaines que l'on peut tirer des résultats obtenus sont les suivantes :

1° *La vitesse de réaction décroît très fortement à mesure que la proportion d'acide sulfurique augmente.*

Comme mesure de la vitesse de réaction, on doit prendre : d'une part le temps nécessaire pour arriver à l'état final, d'autre part le rapport entre la teneur en azote obtenue au bout de la première demi-heure et celle du produit final. Pour les mélanges à 1/4 d'acide sulfurique et 1 d'acide nitrique, de même que pour les mélanges à parties égales, l'état final est déjà atteint au bout d'une demi-heure. Pour le mélange à 3 d'acide sulfurique pour 1 d'acide nitrique, la teneur en azote au bout de la première demi-heure n'est que de 202,90 cc. AzO, alors que la teneur dans le produit final est de 213,74 cc. AzO. Enfin, pour le mélange 8 : 1, l'état final n'est pas encore atteint au bout de huit jours, puisque, en prolongeant encore l'action de l'acide pendant un mois, la teneur en azote s'élève de 173,61 à 186,57 cc. AzO.

2° *Plus lente est l'action, plus faible est le degré maximum de nitration réalisable.*

La teneur en azote tombe d'abord très lentement. Ainsi, lorsque la proportion d'acide sulfurique passe de 0,25 p. à 3 parties (pour 1 partie d'acide nitrique), la variation de teneur en azote ne correspond qu'à une variation de 1 centimètre cube AzO pour 1 gramme. Au-delà, la teneur en azote tombe beaucoup plus rapidement. Il faut, toutefois, remarquer que l'influence de la température est toujours plus notable avec les fortes proportions d'acide sulfurique. Dans le cas de 10 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, une différence de quelques degrés modifie absolument le résultat, alors qu'elle n'a aucune influence dans le cas du mélange 3 : 1. L'abaissement du degré de nitration variera donc suivant la température choisie.

3° *Lorsque le mélange nitrant renferme plus de 8 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, le produit final renferme toujours de la cellulose non attaquée.*

Dans ces conditions, en effet, on peut maintenir la cellulose en contact avec le mélange pendant plusieurs mois, sans qu'elle soit dissoute par l'acide sulfurique, ou nitrée par l'acide azotique.

4° *La présence d'un excès sulfurique dans le bain de nitration a également une influence sur la structure de la nitrocellulose.*

En nitrant avec de l'acide azotique pur, ou avec un mélange ne renfermant que 0,25 à 0,50 p. d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique, les fibres sont encore assemblées en mèches et offrent une plus grande solidité qu'avant la nitration. Elles se désagrègent, au contraire, si l'on emploie un mélange riche en acide sulfurique (7 : 1), et, après séchage, la masse se présente sous forme d'une poudre composée de filaments très fins.

Nous voulons encore noter une contradiction qui existe entre les résultats indiqués ci-dessus et les observations de Wyss-Naef (1) relatives à la fabrication de la soie artificielle. D'après ces observations, la soie artificielle (nitrocellulose soluble dans l'alcool éthéré) s'obtient par digestion de la cellulose pendant quatre à six heures dans un mélange de 85 parties d'acide sulfurique concentré et de 15 parties d'acide nitrique fumant, de densité 1,12. Ici, donc, le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique est environ 5,7 : 1, et se rapproche sensiblement du rapport 6 : 1 que nous avons spécialement étudié. Or, d'après nos expériences, lorsqu'on fait usage de ce mélange, il reste encore au bout de trois jours des traces de cellulose non modifiée. Au bout de quatre à six heures seulement, la proportion de cellulose non attaquée est considérable, et, à ce point de vue, les résultats de nos essais chimiques ont été confirmés par l'étude polarimétrique. Au microscope polarisant, la cellulose non attaquée apparaît, en effet, fortement colorée en jaune. Or, dans le mémoire en question, on parle d'une « coloration bleue uniforme ». De plus, le produit final que nous avons obtenu avec le mélange 6 : 1 fournit 203,26 cc. AzO et ne renferme que 19 % de constituants solubles dans l'alcool éthéré. Il nous paraît donc impossible que ce mélange puisse servir à la fabrication du coton-collodion.

Il est à souhaiter que cette contradiction entre les observations de Wyss-Naef et les nôtres soit bientôt expliquée.

IV. — Influence de la température sur la nitration au moyen du mélange 3 : 1.

C'est avec ce mélange que nous avons plus spécialement étudié l'action de la température, parce que c'est de ce mélange qu'on fait l'usage le plus général dans la fabrication du fulmi-coton. Les expériences ont été faites suivant la méthode précédemment décrite. Dans chaque essai, on a employé environ 2,6 gr. de cellulose, et ce poids ne variait que de quelques milligrammes d'un essai à l'autre. Le mélange acide se composait de 30 grammes d'acide nitrique ($d = 1{,}52$) et de 90 grammes d'acide sulfurique ($d = 1{,}84$). La durée de chaque opération ne pouvait excéder 7 heures, parce que la température devait être maintenue absolument constante pendant toute la nitration.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les rendements indiqués se rapportent à 100 parties de cellulose employée. La *perte de cellulose* est exprimée en % de la cellulose employée. Elle est calculée d'après la formule :

$$100 - b\,(1 - 0{,}00201\,a)$$

(1) *Zeit. angew. chem.*, 1899, n° 2.

dans laquelle b représente le rendement fourni par 100 parties de cellulose, et a le nombre de centimètres cubes de bioxyde d'azote fourni par 1 gramme de la nitrocellulose obtenue (les volumes étant ramenés à 0° et 760 millimètres).

Durée	0°			10°			15°			19°		
	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose
1/4 d'heure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2 heure	170,75	152,29	traces	—	—	—	—	—	—	202,90	166,14	—
3 heures	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 heures 1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 heures	210,42	173,29	traces	213,25	175,78	—	213,34	175,61	—	213,45	175,56	—

Durée	40°			60°			80°		
	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose	c. cubes AzO pour 1 gramme	Rendement	Perte en cellulose °/₀
1/4 d'heure	—	—	—	—	—	—	208,57	161,23	6,52
1/2 heure	208,53	172,32	traces	208,71	169,18	1,95 °/₀	209,23	125,17	27,45
3 heures	—	—	—	—	—	—	209,18	81,52	52,76
4 heures 1/2	—	—	—	208,58	162,65	5,67 °/₀	—	—	—
7 heures	208,43	169,62	1,61 °/₀	—	—	—	—	—	—

D'après ces résultats, l'influence de la température sur la nitration au moyen du mélange 3 : 1 paraît suivre les lois suivantes :

1° *La rapidité de la réaction augmente beaucoup à mesure que la température s'élève.*

A 0° C., le degré de nitration au bout de la première demi-heure ne correspond qu'à 170,75 cc. AzO pour 1 gramme. A la température ordinaire, il correspond déjà à 202,90 cc. A 40°, le degré de nitration maximum réalisable à cette température est déjà atteint au bout de la première demi-heure. A 80° il est atteint au bout du premier quart-d'heure.

2° *Le degré de nitration réalisable tombe un peu (de 213,5 cc. à 208,5 cc.) lorsqu'on monte de la température ordinaire à la température de 40° C. Il reste, au contraire, à peu près constant, lorsqu'on monte de 40° à 60° et même 80° C.*

3° *La température fait sentir surtout son influence sur le rendement.*

A mesure que la température s'élève, la proportion de substance qui entre en solution est de plus en plus grande. Mais il ne s'agit pas ici d'une dissolution directe : la cellulose se nitre d'abord quantitativement, avec une grande rapidité, et c'est la nitrocellulose formée qui se dissout d'autant plus rapidement dans le mélange acide que la température est plus élevée. A 60°, la nitration est terminée au bout de la première demi-heure, et la perte en cellulose est de 1,95 °/₀. Le second processus consiste dans la *destruction de la nitrocellulose antérieurement formée.* En effet, au bout de 4 heures et demie, la perte de cellulose se trouve portée à 5,67 °/₀.

Le meilleur résultat paraît être obtenu à 80° C. — A cette température, la nitration est achevée au bout du premier quart d'heure (probablement même un peu plus tôt), et la perte de cellulose est de 6,52 °/₀. Au bout d'une demi-heure, cette perte est de 27,45 °/₀ et elle se trouve portée à 52,76 °/₀ au bout de 3 heures.

4° *La structure de la cellulose se modifie à mesure que la température s'élève.*

Peu à peu, en effet, le produit se présente sous forme de filaments très courts et cassants. Après séchage, la nitrocellulose préparée à 60° ou 80° C. n'est plus qu'une poudre fibreuse, presque amorphe.

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence de la température sur la nitration au moyen de mélanges plus riches en acide sulfurique que le mélange 3 : 1. Mais, de quelques expériences antérieures, il résulte que cette influence reste la même d'une façon générale. L'abaissement du rendement et la proportion de substance dissoute, lorsque la température s'élève, sont encore plus accentués qu'avec le mélange 3 : 1. Pour le mélange 11 : 1 une élévation de température de quelques degrés a le même effet qu'une élévation de température de 20° à 30° C. pour le mélange 3 : 1. Enfin, l'influence de la température sur le degré de nitration réalisable est également plus accentuée lorsqu'on fait usage de mélanges plus riches en acide sulfurique que le mélange 3 : 1.

V. — Influence de l'acide hypoazotique contenu dans l'acide nitrique fumant sur le processus de la nitration

Nous ne possédons, sur ce sujet, que quelques indications déjà anciennes de Payen (1). D'après les résultats obtenus par cet auteur, l'acide nitrique saturé d'acide hypoazotique attaque plus fortement la cellulose, mais fournit un produit faiblement détonant et soluble dans l'alcool éthéré. Au contraire, l'acide nitrique débarrassé d'acide hypoazotique fournit une nitrocellulose insoluble dans l'alcool éthéré, et jouissant d'un pouvoir détonant considérable.

Nos expériences sur ce sujet ne sont pas encore achevées. Jusqu'ici nous n'avons fait que quelques essais avec le mélange industriel de 3 parties d'acide sulfurique pour 1 partie d'acide nitrique. Dans trois essais consécutifs, l'acide nitrique contenait respectivement 2,10, 6,43 et 12,01 % d'acide hypoazotique. Dans chacun de ces essais, on a employé 30 grammes d'acide nitrique pour 2,5 gr. de nitrocellulose. Dans ces conditions, la quantité d'acide nitrique réel n'est pas la même pour les trois cas, puisque la moitié seulement de l'azote hypoazotique se trouve à l'état d'acide nitrique dans le mélange. On a, en effet, la réaction :

$$Az^2O^2 + H^2SO^4 = SO^5AzH + HAzO^3.$$

Ce mode de préparation est bien identique à celui que l'on applique industriellement ; mais il faudra compléter cette étude par des essais rationnels, dans lesquels on emploiera une quantité d'acide nitrique impur telle, que la quantité absolue d'acide nitrique réel restera toujours la même.

Dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons pu constater aucune différence dans la teneur en azote et dans le rendement entre deux résultats fournis respectivement par un acide nitrique à 2,1 % et un acide nitrique à 6,43 % d'acide hypoazotique. Par contre, dès que la teneur en acide hypoazotique atteint 12,01 %, on constate une différence : la teneur en azote tombe à 210,78 cc. AzO pour 1 gramme.

La plus haute teneur en acide hypoazotique que peut accuser un acide nitrique du commerce est d'environ 6 %. D'après les résultats obtenus, on peut donc dire qu'au-dessous de cette teneur, la présence d'acide hypoazotique dans l'acide nitrique n'a aucune influence appréciable sur la teneur en azote du produit obtenu. Néanmoins, il est toujours préférable d'éviter autant que possible la présence de cette impureté, puisque, au point de vue de la nitration, l'action de l'acide hypoazotique est moitié moindre que celle de l'acide nitrique.

Il faut ajouter que nos recherches ont été faites sur une cellulose absolument exempte de matières grasses, et que nous n'avons fait jusqu'ici aucun essai de stabilité.

VI. — Action de la nitrocellulose sur la lumière polarisée

Les données antérieures, relatives à cette question, sont absolument contradictoires.

Dans le traité de chimie de Muspratt (1869), on lit que « la nitrocellulose, observée au microscope polarisant, ne montre qu'une coloration très faible ou même nulle, tandis que les fibres de coton apparaissent, au contraire, très brillantes et richement colorées ».

Dans le traité de Guttmann (*Industrie des Explosivstoffe*), on lit, par contre, que « le coton ordinaire, observé à la lumière polarisée, est incolore, tandis que le fulmi-coton est irisé ». A un autre endroit de même ouvrage, nous trouvons une remarque de Chardonnet, d'après laquelle la tétra et la pentanitrocellulose, ainsi que le mélange de ces deux corps se différencient nettement par l'examen à la lumière polarisée.

Enfin, d'après Morton Liebschütz (2), on peut reconnaître nettement, au microscope polarisant, l'hexanitrocellulose au plus grand éclat de ses fibres et à sa teinte gris ardoisé, la pentanitrocellulose à la teinte bleue de ses fibres et la tétranitrocellulose à sa teinte jaune.

Les nombreux produits que nous avons obtenus dans nos expériences ont tous été étudiés au microscope polarisant, et, de cette étude, nous avons pu tirer les conclusions suivantes : Les produits de nitration élevée, obtenus au moyen du mélange des deux acides concentrés, apparaissent *bleu clair* ou *bleu foncé* à la lumière polarisée. Il est impossible de différencier les uns des autres tous les produits qui, d'après leur teneur en azote, se trouvent compris entre la penta et l'hexanitrocellulose, bien que l'éclat de la coloration diminue à mesure que la teneur en azote s'élève entre ces deux limites. Nous n'avons jamais pu contrôler l'assertion de Morton Liebschütz, d'après laquelle l'hexanitrocellulose apparaîtrait avec une coloration gris-ardoise. Il y a, évidemment, des fibres grises ou même presque obscures, à peine visibles dans les parties les moins éclairées du champ ; mais leur présence ne dépend en aucune façon du degré de nitration du produit examiné, comme semble l'admettre Morton Liebschütz.

Le produit obtenu en traitant la cellulose par le mélange d'acide nitrique et d'anhydrique phosphorique fournit 221,5 cc. AzO par gramme ; c'est donc encore une hexanitrocellulose. Cependant, ses fibres apparaissent d'un bleu pur, et les fibres grises n'y sont qu'en très petit nombre. Par contre, nous n'avons guère observé que des fibres grises dans le produit obtenu à 60°-80° C., et dont la teneur en azote correspondait à 208 cc. AzO pour 1 gramme.

Il ne faut pas perdre de vue que l'aspect des fibres au microscope polarisant dépend beaucoup moins de leur composition chimique que de leur structure physique. La fibre de coton, avec sa structure spéciale, se prête mal à l'observation au microscope polarisant. L'épaisseur de la couche traversée par les rayons et le nombre des déviations que subit le rayon lumineux varient d'un point au suivant. A la lumière polarisée, la fibre de coton elle-même présente une coloration rouge-jaunâtre très brillante ;

(1) *Comptes-rendus*, XXIV, p. 86.
(2) *Moniteur scientifique*, 1891, 119.

mais, de place en place, on observe des teintes différentes de celle-ci. Il ne faut donc pas s'attendre à trouver plus d'uniformité dans la coloration que présente la nitrocellulose.

Si l'on nitre la cellulose au moyen d'acide nitrique pur, sans l'aide d'acide sulfurique, les fibres perdent presque complètement leur forme spirale; elles s'agglomèrent, s'épaississent et tendent vers une forme cylindrique à peu près régulière. Ceci explique, du moins en partie, pourquoi la fibre de nitrocellulose obtenue par ce moyen présente sur toute sa longueur une coloration uniformément bleue.

On peut dire que la coloration bleu clair est caractéristique des produits se rapprochant, par leur composition, de la pentanitrocellulose.

En nitrant avec des mélanges renfermant une forte proportion d'acide sulfurique, les produits que l'on obtient par une action modérément prolongée contiennent à la fois de la cellulose nitrée et de la cellulose non modifiée. En étudiant ces mélanges, nous avons constaté que la présence de cellulose non modifiée, même à l'état de traces, pouvait être décelée au microscope polarisant. La cellulose, qui présente une teinte variant du jaune au rouge très brillant, se distingue nettement de la pentanitrocellulose, dont la teinte bleue est, d'ailleurs, beaucoup moins intense. Par contre, le nombre de fibres colorées en jaune brillant ne permet pas de conclure à la proportion de cellulose non attaquée. Si, par exemple, la proportion de cellulose n'est que de 5 $^0/_0$, la teinte jaune s'étend déjà sur une grande surface du champ. Avec 10 à 15 $^0/_0$ de cellulose non modifiée, l'aspect des fibres nitrées est déjà complètement masqué.

Au cours de notre étude, nous avons toujours recherché, après nitration, la cellulose non modifiée à l'aide du microscope polarisant, mais simplement à titre qualitatif. Quant aux produits dont le degré de nitration est inférieur à celui de la pentanitrocellulose, et qui sont en même temps exempts de cellulose non transformée, nous n'avons pas encore eu l'occasion de les soumettre à cet examen.

Dosage de la cellulose non transformée dans le fulmi-coton

Au cours des recherches que nous venons d'exposer, et principalement dans le cas des produits préparés au moyen de mélanges très riches en acide sulfurique, nous avons eu souvent à doser la quantité de cellulose non transformée qui restait mélangée à la nitrocellulose. Dans nos premières expériences, nous avions fait usage de la méthode classique qui consite à épuiser le mélange par une solution saturée de sulfure de sodium ; mais elle ne nous a fourni que des résultats défectueux. La décomposition par une dissolution bouillante de sulfure de sodium est très lente, et l'on n'est jamais sûr qu'elle soit complète. Il arrive fréquemment que le résidu contient encore de la nitrocellulose, et dégage du gaz au nitromètre.

La méthode dont nous avons fait usage, et que nous allons décrire, repose sur la destruction de la nitrocellulose par un réducteur alcalin, qui laisse la cellulose intacte. Dans ce but, nous avons employé une solution alcoolique d'éthylate de soude. Eder a observé que le coton-collodion dissous dans l'alcool éthéré est décomposé par la potasse alcoolique ; mais cette réaction avait déjà été constatée, avant lui, par Hess et Schwab. Quant à l'action de l'éthylate de soude en solution alcoolique sur la nitrocellulose, elle ne paraît pas avoir encore été mentionnée, ni même observée. A cet égard, le méthylate de sodium agit comme l'éthylate, de même que l'amylate, bien que l'action de ce dernier soit beaucoup plus lente.

Lorsque la nitrocellulose n'a pas été, au préalable, dissoute dans un véhicule quelconque, l'action de la potasse alcoolique (comme d'ailleurs celle des autres réactifs ci-dessus mentionnés) est assez faible. La décomposition a lieu cependant ; mais elle est très lente et toujours incomplète. Si, au contraire, la nitrocellulose est préalablement dissoute dans l'acétone, et si l'on ajoute à la solution de l'éthylate de soude alcoolique ou de la potasse alcoolique, la décomposition est presque instantanée. Il se sépare un corps brun rougeâtre, soluble dans l'eau.

Les dissolutions de fulmi-coton dans l'acétone sont toujours gélatineuses. Le procédé que nous venons d'indiquer présenterait donc un inconvénient, par suite de la formation de grumeaux qui se laissent mal pénétrer par le réactif. Pour éliminer cet inconvénient, on prépare d'abord un mélange d'acétone et d'éthylate de soude alcoolique, et c'est dans ce mélange que l'on introduit le fulmi-coton. La décomposition est instantanée et complète. Si l'on sépare, par décantation, la liqueur claire du précipité rouge-brun, et si l'on ajoute de l'eau, on obtient une solution rouge-brun parfaitement limpide, en supposant, bien entendu, que la nitrocellulose ne contient pas de cellulose non transformée.

Le corps ainsi obtenu est le sel de soude d'un acide organique dont la nature sera étudiée ultérieurement.

D'après ce qui précède, nous possédons, maintenant, un moyen très simple pour séparer la cellulose de la nitrocellulose. Le mode opératoire est le suivant :

A 100 centimètres cubes d'alcool ordinaire, on ajoute peu à peu 2 à 3 grammes de sodium métallique en petits fragments (Ces quantités sont établies pour 5 grammes environ de nitrocellulose, et le sodium y est compté en excès suffisant). Si la liqueur n'est pas absolument limpide, par suite de la présence d'impuretés, on la filtre. On lui ajoute alors 100 centimètres cubes d'acétone, et, sur les 200 centimètres cubes de réactif ainsi préparé, on prélève 50 centimètres cubes destinés à l'usage que nous indiquerons plus loin. Les 150 centimètres cubes qui restent sont versés dans une capsule de porcelaine ou une fiole d'Erlenmeyer, et on y ajoute la nitrocellulose pesée. La réaction est facilitée en chauffant à 40-50° C. au bain-marie, et en agitant à différentes reprises. Au bout de 20 à 30 minutes, la réaction est complète. On laisse déposer, et l'on décante sur un filtre la solution rouge-brun. Le précipité est humecté d'alcool pour dissoudre la petite quantité de produits de condensation qui se forment par l'action de l'acétone sur l'éthylate de soude, et l'on décante cet alcool. Le précipité est ensuite traité par l'eau, qui dissout la substance brune. On filtre, on jette le résidu sur le filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis à l'eau légèrement chlorhydrique.

Si la proportion de cellulose non transformée est considérable, et si l'on ne vise pas à une très grande exactitude, on peut se contenter de ce premier traitement. La cellulose ainsi obtenue ne donne généralement pas trace de gaz au nitromètre ; mais elle réagit fortement avec la diphénylamine, ce qui indique la présence de traces de nitrocellulose.

Si, au contraire, la nitrocellulose essayée ne renferme que des traces de cellulose non attaquée, ou si l'on tient à une grande exactitude, on soumet le résidu à un second traitement. Dans ce but, le résidu est lavé deux fois à l'alcool, pour le débarrasser de l'eau dont il est imprégné, puis chassé dans une capsule de porcelaine et traité par les 50 centimètres cubes d'héthylate de soude alcoolique mis à part. On chauffe encore à 40-50° pendant 15 minutes, on jette le liquide sur un filtre séché à 100° et pesé, on lave à l'eau bouillante, puis à l'eau chlorhydrique, on sèche à 100° et l'on pèse. La cellulose obtenue dans ces conditions ne donne pas trace de gaz au nitromètre et ne fournit, avec la diphénylamine, qu'une coloration bleue très faible.

A l'état humide, cette cellulose est presque blanche. Sa légère teinte jaunâtre provient de son contact prolongé avec la solution rouge-brun dont nous avons parlé plus haut. Elle n'a, d'ailleurs, aucune importance. Si la coloration est plus accentuée, on peut en conclure que l'analyse a été conduite d'une façon défectueuse. Pour faire disparaître cette coloration, on lave la cellulose avec 5 centimètres cubes d'une solution contenant 2 milligrammes de chlorure de chaux pour 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1-3 $^0/_0$. Il suffit de laver ensuite à l'eau pure pour faire disparaître la réaction acide. Cette quantité de chlorure de chaux n'a évidemment aucune influence sur les résultats de l'analyse, et son emploi a simplement pour avantage de fournir un produit d'un blanc de neige.

La méthode que nous venons de décrire peut être simplifiée dans certains cas. Si la nitrocellulose ne renferme que de très petites quantités de cellulose non transformée (1 à 2 $^0/_0$), on peut se dispenser de chauffer avec le mélange d'acétone et d'éthylate de soude. Un simple contact de 10 à 15 minutes suffit pour le premier traitement ; mais alors le second traitement est indispensable, comme nous l'avons dit plus haut.

D'autre part, si l'échantillon renferme beaucoup de cellulose, le chauffage au bain-marie peut être remplacé par un simple contact de 3 à 4 heures à la température ordinaire. Mais, dans le second traitement, il faudra chauffer.

Tous les chiffres que nous avons donnés dans cette étude, relativement à la cellulose non attaquée, ont été obtenus par la méthode décrite ci-dessus. Les résultats concordent à 0,1 — 0,2 $^0/_0$ près. Ainsi, pour un même échantillon de nitrocellulose, six dosages consécutifs ont donné respectivement : 18,65 ; 18,47 ; 18,68 ; 18,09 ; 18,53 et 18,41 $^0/_0$. A l'exception du quatrième dosage, dont l'écart est certainement dû à une faute d'analyse, les autres concordent parfaitement.

L'application de cette méthode a été faite principalement sur des échantillons de fulmi-coton. Pour le coton-collodion, nous avions pensé pouvoir remplacer l'acétone par l'alcool éthéré, dans lequel cette substance est soluble. Cependant, même dans ce cas, l'emploi d'acétone est encore préférable. La réaction est complète dans ce vésicule, et la nitrocellulose se transforme directement en un corps soluble dans l'eau. Au contraire, dans l'alcool éthéré, la réaction ne s'accomplit que par phases successives. Il se forme d'abord une série de corps solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau. Dans ces conditions, la marche de l'analyse est beaucoup plus difficile, et les résultats moins sûrs.

La substitution de la soude ou de la potasse alcoolique à l'éthylate de soude alcoolique présenterait beaucoup d'inconvénients. La soude caustique ne se dissout que difficilement dans l'alcool à 95 $^0/_0$. Par addition d'acétone, une partie de l'alcali se reprécipite. Au contraire, la dissolution de 2 à 3 grammes de sodium métallique ne demande que quelques minutes.

Nous nous sommes assurés, par des essais spéciaux, que le mélange d'éthylate de soude et d'acétone est sans aucune action sur la cellulose.

Avant de procéder au dosage dont nous venons de décrire la marche, il est bon de déterminer grossièrement la proportion de cellulose que renferme l'échantillon ; d'abord, parce que ce premier résultat indiquera approximativement le poids d'échantillon sur lequel on doit opérer ; ensuite, parce que la méthode peut être simplifiée si l'échantillon ne renferme que peu de cellulose. A cet effet, on pourra se servir du microscope polarisant, ou, mieux encore, on déterminera l'action de l'acétone sur l'échantillon de nitrocellulose.

Une nitrocellulose complètement soluble dans l'acétone ne peut contenir que des traces de cellulose. Dans ces cas, le dosage de cette substance devient donc à peu près inutile.

Si la proportion de cellulose atteint 0,85 $^0/_0$, comme dans un de nos essais, on s'en aperçoit à ce que la dissolution dans l'acétone devient plus difficile ; la majeure partie de la substance se dissout, mais il reste une certaine quantité de fibres en suspension dans le liquide.

Si la proportion de cellulose s'élève à 5-10 $^0/_0$, une portion notable de la nitrocellulose reste non dissoute. Comme on le voit, c'est en se guidant sur ces résultats grossiers qu'on établira approximativement la marche ultérieure à suivre dans l'analyse.

En ce qui concerne l'application de cette méthode aux produits de nitration insolubles dans l'acétone, nous n'avons encore fait qu'une seule expérience.

D'après Vieille, en nitrant au moyen d'acide azotique dilué, on obtient des produits qui sont insolubles aussi bien dans l'acétone que dans l'alcool éthéré. Nous avons répété l'une des expériences de Vieille, en nitrant au moyen d'acide azotique de densité 1,460 et à la température de 15° C. Le contact a été prolongé pendant sept jours. Le produit obtenu a fourni 118,06 cc. AzO (Vieille avait trouvé 122,7 cc.) ; il était absolument insoluble dans l'acétone et l'alcool éthéré. La dissolution de ce corps dans le mélange d'acétone et d'éthylate de soude était très lente. Elle était complète au bout de quelques heures seulement, ce qui prouve, néanmoins, l'absence de cellulose non transformée. La méthode semble donc applicable dans ce cas, quoique plus difficilement. De nouvelles recherches nous renseigneront sur les propriétés de ces nitrocelluloses contenant de la cellulose non modifiée.

Méthodes officielles d'essai des poudres sans fumée aux Etats-Unis.

Par **M. W. J. Williams.**

(*The Journal of the Franklin Institute*, 1899, p. 197.)

Essais physiques

Mon intention, dans cette note, est d'exposer les méthodes employées pour l'essai des poudres sans fumée, telles qu'elles ont été établies par le département de la Guerre, et telles qu'elles sont pratiquées à l'arsenal de Frankford (Etats-Unis).

En général, les matières premières employées à la fabrication des poudres sans fumée sont : la nitroglycérine, le fulmi-coton, et parfois un sel de l'acide picrique, généralement le picrate d'ammoniaque. A ces substances on ajoute, dans certains cas, de petites quantités de matières inertes, telles que l'huile ou la paraffine, la résine, l'urée, le camphre, etc., pour empêcher la décomposition de la poudre ou modifier sa vitesse de combustion.

Nous considérerons d'abord les « essais de service » de la poudre.

Le premier point à examiner est la *stabilité* de la poudre, c'est-à-dire la facilité plus ou moins grande avec laquelle elle se décompose sous l'influence de la chaleur. On mesure cette vitesse en déterminant le temps au bout duquel la poudre, exposée à la température de 150° F., commence à se décomposer. Voici quelques détails sur les manipulations que comporte cette expérience.

On dissout 1 gramme d'iodure de potassium (préalablement recristallisé dans l'alcool). D'autre part, 3 grammes d'amidon, bien lavé à l'eau distillé, sont dissous dans 250 centimètres cubes d'eau. On chauffe lentement la solution jusqu'à l'ébullition, que l'on prolonge 15 minutes et l'on ajoute cette solution à celle d'iodure de potassium. On trempe dans ce mélange, pendant 10 secondes, des feuilles de papier à filtre bien lavé, et on les laisse sécher à l'air dans un lieu chaud, à l'abri de la lumière et des vapeurs de laboratoire. Ces feuilles sont ensuite découpées en bandes de 25 millimètres de long et 10 millimètres de large. Au moment de les employer, on en humecte une extrémité avec une goutte d'une solution aqueuse de glycérine à 20 $^0/_0$.

L'essai est fait dans un bain-marie cylindrique chauffé à 150° F. (65° C.). Cet appareil a 12,5 c. de diamètre. Il est simplement recouvert d'une feuille de cuivre, percée de quatre ou cinq trous assez larges pour recevoir les tubes à essais.

L'explosif à essayer est placé dans un tube. Celui-ci est muni d'un bouchon en caoutchouc que traverse un agitateur en verre, terminé par un fil de platine auquel est suspendue la bande de papier réactif. Le bain-marie étant porté à la température convenable, on y place le tube, de telle façon que la poudre soit juste immergée. Presque aussitôt, il se forme un anneau de vapeur condensée vers la partie supérieure du tube. On règle alors la position du papier réactif, de telle façon que la ligne de démarcation entre la partie sèche et la partie humide de la bande corresponde au bord inférieur de l'anneau de vapeur condensée. Lorsque, sous l'action de la chaleur, les oxydes d'azote ou les acides sont mis en liberté, l'iodure de potassium est décomposé, et on observe une ligne jaune pâle ou brune sur le papier réactif. Si cette coloration se produit en moins de 15 minutes, la poudre est considérée comme instable. En Angleterre, les températures fixées officiellement pour le fulmi-coton et la cordite sont respectivement de 170° F. (77° C.) et 180° F. (82° C.).

Le second essai de la poudre consiste à prendre sa densité. La densité absolue est déterminée au moyen du mercure, dans le vide.

Un vase cylindrique en verre est muni d'une garniture métallique qui permet de le visser au pied d'un tube barométrique raccourci. A l'extrémité inférieure de ce dernier est vissé un tube en métal permettant d'élever tout l'appareil de sa propre hauteur en même temps que la graduation fixée au tube barométrique. L'extrémité inférieure de ce tube métallique plonge dans un bain de mercure. Tout d'abord, le vase en verre est vissé en place ; on adapte le tube ; puis, au moyen d'une pompe à air, on fait le vide jusqu'à ce que le mercure monte à la hauteur du baromètre et qu'il remplisse ainsi le vase complètement. La température du mercure est notée avec soin ; d'autre part, on détache le vase et on le pèse exactement. On fait écouler le mercure qu'il contient, on y introduit un poids connu de poudre et on le remet en position. On fait de nouveau le vide, de façon à faire monter encore le mercure à la hauteur du tube barométrique. Il occupe ainsi tout l'espace du vase que n'occupe pas la poudre. On dévisse le vase, on le pèse et l'on note encore la température du mercure. La différence entre ce poids et le précédent donne le poids de mercure qui occupe, à la température observée, le même volume que le poids connu de poudre. Nous avons ainsi toutes les données nécessaires au calcul de la densité.

Soit :

D = la densité cherchée de l'explosif ;
P = le poids du vase rempli de mercure ;
P′ = le poids du vase rempli de mercure et de poudre ;
d = la densité du mercure à T° ;
a = le poids de poudre sur lequel on opère.

On a alors :

$$D = \frac{d \times a}{P - (P' - a)}.$$

Il s'agit ensuite de déterminer la densité gravimétrique. Ce terme est malaisé à définir. On dit, en

général, que la densité gravimétrique, dans ce cas, est « le poids des grains de poudre, y compris l'air des interstices, contenu dans l'unité de volume ». Une meilleure définition serait peut-être « le rapport du poids de la substance au volume qu'elle occupe ». Il est évident que la densité gravimétrique est distincte de la densité spécifique, et qu'une poudre très dense peut avoir une densité gravimétrique assez faible. La densité gravimétrique est généralement exprimée par le poids d'un pied cube, en onces.

L'appareil dont on se sert officiellement aux Etats-Unis pour déterminer la densité gravimétrique est connu sous le nom de balance gravimétrique de Du Pont. Elle consiste en un petit fléau reposant sur un couteau en acier. L'une des extrémités porte une mâchoire semi-circulaire, horizontale, et embrassant un vase porté sur tourillons. L'autre bras est gradué en 100 parties égales, marquées 800-900, et qu'on lit en onces. Au-dessous de la marque 900 se trouve un crochet auquel on peut suspendre des poids marqués 100 et 200 onces.

Pour déterminer la densité, le vase est mis en position sur les couteaux de la mâchoire. On y place le contre-poids, on suspend au crochet le poids de 100 onces, on place le curseur à 800 et l'on fait l'équilibre en manœuvrant les poids glissants. Ce point établi, on enlève le vase, on le remplit de poudre, sans agiter ni comprimer, on enlève l'excès de poudre en faisant glisser un couteau sur le rebord du vase, on replace celui-ci dans la mâchoire de la balance, et on rétablit l'équilibre comme précédemment. Le nombre lu donne la densité gravimétrique sans calcul, les graduations étant disposées de telle façon que le vase rempli d'eau distillée donnerait 1 000 sur l'échelle.

La poudre est ensuite soumise à divers essais.

On en place un poids connu sur un tamis fin que l'on introduit dans un bain d'air chauffé à 130° F. pendant 24 heures. On note la perte de poids.

Une autre portion, placée également sur un tamis fin, est introduite dans une caisse au-dessus de l'eau, de façon qu'elle reste pendant 24 heures dans une atmosphère saturée de vapeur. On note l'augmentation de poids ainsi que la température régnant dans l'appareil.

Une seconde portion, exposée comme précédemment pendant 24 heures à l'action de la vapeur d'eau, puis pesée, est exposée ensuite sur une lame de verre, à l'action d'un courant d'air. On note la perte de poids. C'est là une façon de déterminer la faculté plus ou moins grande que possède la poudre d'expulser l'humidité antérieurement absorbée dans l'hygroscope, par simple exposition à l'air.

On répète des essais analogues en exposant la poudre à l'air libre, au froid (— 35 à — 40° F.), etc., et l'on note chaque fois la diminution ou l'augmentation de poids, la température, etc.

A sa réception, la poudre est essayée au point de vue de la pression et de la vitesse initiale qu'elle communique aux projectiles, et ces mesures sont répétées après chacun des essais d'exposition ci-dessus décrits, de façon à déterminer le rôle de ces expositions sur les facteurs essentiels de l'explosif. Des cartouches, chargées de poudre à essayer, sont exposées à une température de 150° F. pendant 24 heures, à l'humidité pendant une semaine, au froid pendant 6 heures, etc., et, après chacun de ces essais, les cartouches sont tirées, afin de contrôler l'influence de chaque traitement.

La vitesse de la combustion, et, par suite, la vitesse du projectile et la pression des gaz, sont fortement influencées par le mode de granulation de la poudre. Pour que les résultats des essais soient comparables entre eux, il faut donc que cette granulation soit uniforme. On passe donc la poudre sur des tamis de 0,10 — 0,09 — 0,08 — 0,07 — 0,06 et 0,03 pouce, et l'on pèse chaque fois ce qui reste sur le tamis.

Enfin, une quantité pesée de la poudre est enflammée dans un verre de montre, et l'on pèse le résidu de cendre.

Cette série d'essais constitue ce que l'on appelle les « essais de service » de la poudre.

Essais chimiques

Azote. — La puissance ou l'efficacité d'un explosif peut être approximativement mesurée par sa teneur en azote (?). Ainsi :

L'hexanitrocellulose	$C^{12}H^{14}O^{4}(OAzO^{2})^{6}$	contient	14,14 %	d'azote
La pentanitrocellulose	$C^{12}H^{15}O^{5}(OAzO^{2})^{5}$	»	12,75	»
La tétranitrocellulose	$C^{12}H^{16}O^{6}(OAzO^{2})^{4}$	»	11,11	»
La nitroglycérine	$C^{3}H^{5}(OAzO^{2})^{3}$	»	18,50	»
L'acide picrique	$C^{6}H^{3}.\ OH.\ (AzO^{2})^{2}$	»	18,34	»
Le nitrate de petasse.	$KAzO^{3}$	»	13,86	»
Le nitrate de soude	$NaAzO^{3}$	»	16,47	»

Le moyen le plus simple de doser l'azote dans un nitrate ou un éther nitrique est la méthode de Crum. On dissout la substance dans l'acide sulfurique concentré et l'on agite vivement avec du mercure métallique. L'acide nitrique est décomposé avec formation de bioxyde d'azote AzO et de sulfate de mercure. Le volume de bioxyde d'azote obtenu doit subir les corrections ordinaires de température et de pression, d'après la formule :

$$V_t = \frac{V_0 \times H}{760(1 + \alpha t)}.$$

Comme 1 centimètre cube de bioxyde d'azote correspond à 0,6267 milligr. d'azote, la teneur en azote peut être facilement déduite du volume de gaz recueilli. A cet égard, le volumètre de Lunge simplifie beaucoup l'opération en supprimant tout calcul.

Les poudres sans fumée ont généralement la consistance de corne. Il faut donc râper l'échantillon pour rendre plus facile son attaque par l'acide sulfurique. Il faut, d'autre part, employer le minimum possible d'acide sulfurique, d'abord parce que le bioxyde d'azote y est soluble d'une façon appréciable,

et ensuite parce qu'en employant un excès d'acide le résultat est toujours un peu trop faible. En effet, en présence d'une grande quantité de liquide, le contact de la substance avec le mercure est moins parfait, et la décomposition de l'acide nitrique est incomplète.

On opère généralement sur 300 milligrammes de poudre, que l'on place dans la capsule du nitromètre. On ajoute 4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. En général, la dissolution exige environ 4 heures. D'après les ouvrages relatifs à cette question, la solution est prête pour la décomposition dès qu'elle *coule*. Je crois, au contraire, qu'il faut arriver à une dissolution *parfaite*, sinon les résultats sont trop faibles. Un fulmi-coton, même très finement divisé, exige environ 2 heures pour se dissoudre complètement. En apparence, il est tout à fait dissous au bout de 30 minutes; mais, en examinant bien, on constate que le mélange est simplement formé d'une masse gélatineuse translucide.

La solution est versée dans le nitromètre, la capsule est soigneusement rincée avec de l'acide sulfurique dilué (1 volume d'acide concentré et 1 volume d'eau), en employant la moins grande quantité possible de liquide. En rinçant à chaque reprise avec 1 centimètre cube, je crois que 4 à 5 lavages sont tout à fait suffisants. En employant de l'acide sulfurique dilué pour rincer la capsule, on obtient toujours des résultats supérieurs de 0,2 °/₀ à ceux que l'on obtiendrait en employant l'acide concentré. Ceci paraît dû à l'élévation de température, qui facilite la réaction avec le mercure. On a suggéré que ce résultat plus fort était dû à la vapeur d'eau introduite ; mais je ne crois pas qu'il en soit ainsi, car le mélange contient au moins 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pour 2 centimètres cubes d'eau (ou environ 10,8 gr. d'acide pour 2 grammes d'eau) ; or, cette proportion d'acide semble amplement suffisante pour retenir toute l'eau.

Lorsque le rinçage est achevé, on agite le nitromètre jusqu'à ce que la réaction soit complète. L'instrument est alors abandonné au repos pendant une demi-heure pour égaliser les températures ; puis le gaz est transféré dans la burette graduée, on effectue les corrections de pression et de température et l'on calcule l'azote d'après le volume de gaz trouvé.

Il est essentiel que le mercure de la burette graduée soit parfaitement sec.

Le volumètre de Lunge est, comme je l'ai déjà dit, d'un emploi bien préférable. Lorsque le « tube de réduction » a été rempli d'air à la température et à la pression régnant dans le laboratoire (cette quantité correspondant à 100 centimètres cubes à la température et à la pression normales), ce tube, muni de bons robinets bien graissés, peut servir pendant deux semaines, et permet de supprimer tout calcul. Bien entendu, si le volumètre n'a pas servi pendant plusieurs jours, il est préférable de faire deux lectures : l'une à la température et à la pression de l'expérience, l'autre après avoir comprimé l'air à la température et à la pression normales dans le tube de réduction. La première lecture, après correction, doit être égale à la seconde, s'il n'y a pas de fuite.

Il est toujours préférable, en se servant du volumètre de Lunge, d'opérer sur un échantillon bien sec. La méthode n'est applicable qu'aux nitrates et aux éthers nitriques dégageant du bioxyde d'azote sous l'action du mercure. Elle est, bien entendu, inapplicable aux composés de substitution nitrée, tels que les picrates, la nitronaphtaline, etc.

Dans ce dernier cas, le plus simple est d'avoir recours à une modification de la méthode de Kjeldahl ou Gunning. On place 0,5 gr. de l'échantillon finement pulvérisé dans une fiole de Kjeldahl à long col ; on verse 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans lesquels on a dissous 2 grammes d'acide salicylique parfaitement exempt d'azote, et l'on abandonne au repos jusqu'à dissolution complète. On ajoute alors, par petites portions, 5 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé. On chauffe doucement, jusqu'à ce que la réaction, d'abord violente, commence à se calmer, et que les mousses disparaissent. On ajoute une goutte de mercure et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide se décolore, ou du moins ne soit plus coloré qu'en jaune d'ambre. Avec les poudres gélatinisées, cette décoloration exige jusqu'à 6 heures. Finalement, on complète l'oxydation au moyen de permanganate.

L'oxydation peut être accélérée en ajoutant 5 à 10 grammes de bisulfate de potasse environ un quart d'heure après le commencement de l'ébullition.

On laisse refroidir la fiole, et l'on transvase son contenu dans une fiole à distiller avec 200 centimètres cubes d'eau et un fragment de zinc ou de platine pour éviter les soubresauts. On ajoute un peu de sulfure de potassium pour décomposer les sels de mercure, puis une quantité d'hydrate de soude suffisante pour rendre la solution alcaline. On distille l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique demi-normal et l'on titre l'excès d'acide à l'ammoniaque déci-normale.

Il peut être intéressant de mettre en parallèle les résultats fournis par le nitromètre et par la méthode de Kjeldahl.

	Azote par le nitromètre °/₀	Azote par la méthode de Kjeldahl °/₀	Différence °/₀
Poudre sans fumée	13,632	13,654	0,020
Poudre sans fumée	14,305	14,246	0,059
Poudre sans fumée	13,475	13,462	0,013
Poudre sans fumée	13,936	13,986	0,050
Poudre sans fumée allemande	13,509	13,465	0,034
Ballistite allemande	12,836	12,823	0,013
Fulmi-coton	12,662	12,660	0,002
Fulmi-coton	13,152	13,096	0,056

Humidité et matières volatiles. — La plupart des poudres sans fumée, à l'état colloïdal, ont été dis-

soutes dans l'acétone, l'acétate d'amyle ou un autre solvant analogue au cours de leur fabrication. Bien que la majeure partie de ce solvant soit éliminée, il en reste encore 1 ou 2 % dans la poudre finie.

L'échantillon finement divisé est exposé à une température de 50° C. au bain d'air pendant 24 heures. On le place ensuite dans un exsiccateur à acide sulfurique ou à chlorure de calcium, dans lequel on fait le vide au moyen d'une trompe de Sprengel ou de toute autre pompe à air. Au bout de 24 heures, on pèse de nouveau.

Pour la commodité du transport, la nitroglycérine est généralement additionnée d'acétone, qu'il faut ensuite éliminer avant de doser l'azote. Dans ce but, on ajoute à l'échantillon une certaine quantité d'eau, qui dissout l'acétone ; puis on sépare la nitroglycérine dans un entonnoir à décantation. On répète deux ou trois fois le lavage à l'eau. Finalement, on filtre la nitroglycérine sur une couche de chlorure de sodium fondu, qui retient les dernières traces d'humidité. On peut alors doser l'azote au volumètre de Lunge.

Analyse des explosifs. — Nous considérerons d'abord l'analyse d'un explosif simple : le fulmi-coton, par exemple.

On y détermine : l'humidité, le « coton soluble », la pyroxyline ou collodion, qui est un mélange de penta et de tétranitrocellulose, le fulmi-coton proprement dit, ou hexanitrocellulose, le coton non transformé, ou cellulose, les cendres et l'azote total.

Nous avons déjà décrit le dosage de l'humidité et de l'azote.

Une méthode excellente, mais un peu longue, pour déterminer la pyroxyline, consiste à épuiser un poids connu de poudre par l'alcool méthylique dans un extracteur de Soxhlet. La lenteur de cette opération provient de ce que le coton se gélatinise et obstrue les pores du filtre en toile. L'extraction exige de cinq à six jours ; mais elle ne demande aucune attention et se fait toute seule. Lorsque l'épuisement est terminé, on sèche le tube-filtre et son contenu à 50° et l'on pèse le tout.

Dans le résidu, on peut doser le fulmi-coton par épuisement à l'acétone ou à l'éther acétique et pesée du nouveau résidu. Ce second résidu représente le coton non nitré ou cellulose.

Une méthode aussi exacte et beaucoup plus rapide de dosage de la pyroxyline consiste à peser 3 grammes de l'échantillon et à les placer dans une éprouvette graduée de 150 centimètres cubes. On ajoute 50 cc. d'alcool absolu et l'on malaxe pendant une demi-heure. On ajoute alors 100 cc. d'éther pur et l'on agite à intervalles de 12 heures environ. On laisse reposer, on prélève au moyen d'une pipette 50 centimètres cubes de la solution, on évapore à sec dans une capsule de platine et l'on pèse la pyroxyline. On peut contrôler ce résultat en prélevant encore 50 centimètres cubes de la solution claire, précipitant la pyroxyline par le chloroforme et la séparant sur un filtre en toile. Il est bon de redissoudre ce précipité dans un mélange de 1 partie d'alcool et 2 parties d'éther, de reprécipiter par le chloroforme, sécher le précipité à 50° C. et peser. Cette seconde précipitation est obligatoire pour les poudres qui contiennent également de la nitroglycérine, sinon celle-ci est retenue dans la pyroxyline gélatineuse.

Le coton non nitré, ou cellulose, est dosé de la façon suivante :

Un poids connu de poudre (environ 5 grammes) est traité par 30 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfure de sodium ou de stannite de soude. On fait bouillir pendant une demi-heure, on abandonne au repos pendant un jour et l'on décante la solution. On fait bouillir le résidu avec une seconde portion de 30 centimètres cubes de sulfure de sodium, on filtre sur filtre taré et on lave à l'eau distillée. On lave ensuite à trois ou quatre reprises avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 % pour éliminer toute trace de sel métallique, on lave à l'eau pure, on sèche et pèse. Le filtre est brûlé, les cendres sont pesées et déduites du premier poids. La différence représente la cellulose.

On dose la cendre du fulmi-coton en mélangeant un poids connu de l'échantillon avec de la paraffine fondue dans une capsule de platine. On chauffe doucement jusqu'à ce que la paraffine s'enflamme, on laisse brûler lentement et l'on élève la température vers la fin.

Analyse d'une poudre complexe. — Nous prendrons comme exemple une poudre sans fumée contenant de la nitroglycérine, un picrate, du fulmi-coton, de la paraffine ou de l'huile, une résine, du camphre, du soufre, de l'urée, des sels métalliques, etc.

L'échantillon finement divisé est d'abord traité par l'éther dans un appareil Soxhlet. L'éther dissout la nitroglycérine, la paraffine ou l'huile, le camphre, la résine, une partie du soufre et une partie (sinon la totalité) du picrate. La perte de poids représente « l'extrait éthéré ».

Si l'échantillon renferme des picrates, l'extrait éthéré est mélangé avec de l'eau dans un séparateur. Les picrates se dissolvent et la solution aqueuse est séparée de la solution éthérée.

L'extrait éthéré est évaporé avec soin. Le mieux est de le laisser évaporer spontanément, car il est presque impossible d'éviter les pertes de nitroglycérine en opérant à chaud.

L'extrait sec est traité par le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone est décanté dans un verre de Bohême ; on répète l'épuisement trois ou quatre fois, puis le sulfure de carbone est évaporé. Le camphre se volatilise en même temps que le solvant.

Soit A le poids de l'extrait éthéré, B le résidu de A après extraction par le sulfure de carbone, et C le résidu laissé par le sulfure de carbone après évaporation de celui-ci et du camphre. La différence A — (B + C) représente le camphre extrait par le sulfure de carbone et volatilisé ultérieurement.

Ayant ainsi déterminé le camphre, les deux résidus sont mélangés et traités par l'hydrate de soude au bain-marie. On reprend par l'éther et l'on sépare dans un entonnoir à décantation. La solution éthérée contient l'huile et la paraffine. On pèse le mélange des deux substances après avoir évaporé l'éther.

La solution aqueuse est oxydée par le brome. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique qui précipite la résine, qui est filtrée et pesée sur filtre taré. Le soufre, qui a été oxydé par le brome, est précipité à l'état de sulfate de baryte que l'on pèse.

Après épuisement à l'éther, la poudre est épuisée à l'eau distillée. Ce traitement dissout les picrates,

l'urée, les nitrates et chlorates métalliques et les sels solubles. L'acide picrique est précipité par le sulfate de cinchonine, et les sels métalliques sont déterminés par les méthodes usuelles de l'analyse.

Il reste à doser la pyroxyline, le fulmi-coton vrai, la cellulose et les cendres. Le dosage de tous ces corps a été décrit précédemment.

Au lieu d'extraire par l'éther seul, la première extraction peut être faite avec un mélange de 1 partie d'alcool pour 2 parties d'éther. Ce procédé dissout la pyroxyline en même temps que toutes les substances solubles dans l'éther seul. La pyroxyline est ensuite précipitée par le chloroforme. Le précipité gélatineux est redissous dans l'alcool éthéré et reprécipité à nouveau par le chloroforme pour éliminer toute trace de nitroglycérine.

Si la poudre contient d'autres sels métalliques que les nitrates et chlorates, et autres sels solubles dans l'eau (par exemple des carbonates ou bicarbonates alcalino-terreux), on les extrait du résidu laissé après traitement par le sulfure de sodium. Ce résidu ne contient, en effet, que la cellulose et les sels métalliques insolubles dans l'eau. On le traite par l'acide chlorhydrique et l'on détermine les bases par les méthodes ordinaires de l'analyse quantitative.

Note sur l'analyse de la dynamite et de la dynamite-gélatine.

Par **M. F. W. Smith**.

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p 425.)

I. — Dynamite

Un cas simple est celui d'une dynamite contenant de la nitroglycérine, du nitrate de soude, de la pulpe de bois et du carbonate basique de magnésie ou du kieselguhr. La méthode que je vais décrire peut être considérée comme donnant des résultats très satisfaisants.

On pèse 10 grammes de dynamite, que l'on place dans un verre de montre. On sèche dans un exsiccateur à acide sulfurique et l'on pèse au bout de cinq jours. On fait l'opération en double. La perte de poids représente l'humidité.

On place 10 grammes de l'échantillon dans un creuset de Gooch et l'on épuise par l'éther pur. De temps en temps, on fait évaporer une goutte du solvant sur un morceau de toile et l'on continue l'extraction tant que le résidu de l'évaporation présente la saveur de la nitroglycérine. Lorsque l'opération est achevée, on sèche le résidu de l'extraction au bain d'air à 80° C. pendant 2 ou 3 heures, et on le pèse. La perte, diminuée de l'humidité, représente la nitroglycérine.

Dans le cas de poudres ne renfermant que de la nitroglycérine et du kieselguhr, cet épuisement est beaucoup plus difficile. Il faut retirer la dynamite du creuset de Gooch, la placer dans un petit verre de Bohême, l'agiter avec de l'éther, et filtrer.

Ayant ainsi séparé la nitroglycérine, on extrait le nitrate par l'eau froide. Lorsque l'eau de lavage ne dissout plus rien, on la remplace par de l'acétone, dans le but de sécher le résidu sans altérer l'amidon qu'il peut contenir. La perte de poids est considérée comme représentant le nitrate de soude, le nitrate de potasse étant très rarement employé. Le résidu de l'épuisement à l'eau est séché, puis calciné jusqu'à combustion complète du carbone. La perte représente la pulpe de bois, la farine, etc. Je n'ai pas trouvé de méthode permettant de séparer d'une manière satisfaisante ces différents corps. Un essai à l'iode permet de rechercher l'amidon, ce qui indique la présence ou l'absence de farine.

Si l'échantillon ne renferme pas d'absorbant terreux, la cendre obtenue par calcination ne représente, généralement, pas plus de 0,1 %. Si, au contraire, la cendre est en forte proportion, on l'épuise par l'acide chlorhydrique, et l'on sèche le résidu. La perte, exprimée en %, est retranchée de la première perte obtenue par calcination. La perte par calcination, diminuée de la perte par épuisement à l'acide chlorhydrique, est considérée comme représentant la pulpe de bois, etc. Le double de ce résultat représente le carbonate basique de magnésie.

Cette méthode permet d'éviter un dosage quantitatif de la magnésie dans l'extrait, et repose sur ce fait que le carbonate basique de magnésie employé comme absorbant perd pratiquement la moitié de son poids par calcination.

Dans l'extrait chlorhydrique, il faut, évidemment, rechercher la chaux et les autres terres alcalines ; il peut également renfermer une petite quantité de fer provenant du kieselguhr. Si, après extraction par l'acide chlorhydrique, on trouve encore un résidu, on l'examine au microscope pour y rechercher le kieselguhr, le mica (?), etc. Ce résidu peut également contenir un peu de rouge de Venise employé comme colorant.

Voici un exemple d'analyse de dynamite :

	p. 100	p. 100
Humidité	1,3	—
Nitroglycérine	39,6	39,6
Nitrate de soude	46,8	47,1
Pulpe de bois	9,5	—
Carbonate basique de magnésie	1,8	—
Kieselguhr	1,0	—
	100,00	

La perte par calcination était de 10,40 %. Après extraction à l'acide chlorhydrique, elle était de 0,90 % en plus. Un dosage quantitatif de magnésie (calculée en $Mg(OH)^2.3MgCO^3.3H^2O$) a donné 1,8 %. La portion employée pour le dosage de l'humidité peut être utilisée ensuite pour vérifier les extractions.

On peut encore utiliser, comme moyen de contrôle, le nitromètre de Lunge. On pèse environ 0,5 gr.

de dynamite dans un petit flacon à tare, et on y ajoute environ 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On abandonne le tout pendant 12 à 18 heures pour assurer une dissolution complète. A froid, la réaction est très calme et il n'y a pas de perte d'azote. On introduit alors le mélange dans le nitromètre et l'on opère comme d'habitude. Le résultat est exprimé en centimètres cubes de bioxyde d'azote par gramme de substance.

Pour l'échantillon mentionné ci-dessus, trois déterminations au nitromètre ont donné : 237,0-234,5 et 236,5 cc. de bioxyde d'azote par gramme. Or, 39,6 % de nitroglycérine correspondent à 116,9 cc. et 46,8 % de nitrate de soude correspondent à 122,9 cc. de bioxyde d'azote ; total : 239,8 cc. Le nitrate de soude employé titre généralement 96 à 98 %. En adoptant 97 %, le nombre de centimètres cubes correspondant se trouve ramené à 236,1.

L'opération au nitromètre montre que, dans ce cas, la portion soluble dans l'éther ne contient que de la nitroglycérine, et la portion soluble dans l'eau ne contient que du nitrate de soude et les traces d'impuretés habituelles. Dans la plupart des cas, une agitation de 8 minutes dans le nitromètre est suffisante.

II. — Dynamite-gélatine.

L'analyse des dynamites-gélatines est beaucoup plus difficile. Voici une composition assez courante :

Humidité	0,4 %
Nitroglycérine	33,7 »
Soufre	1,9 »
Résine	7,0 »
Nitrate de soude	54,0 »
Fulmi-coton	1,1 »
Pulpe de bois	1,9 »
	100,0 »

Pour l'humidité, on opère comme il a été dit plus haut à propos de la dynamite ordinaire.

On sèche et l'on pèse un filtre dans un flacon à tare ; puis on y place 15 grammes de l'échantillon, et l'on épuise par le chloroforme dans un extracteur Soxhlet. La perte de poids représente la nitroglycérine, le soufre et la résine. Il arrive parfois que la poudre fond dans le chloroforme chaud. Dans ce cas, il faut séparer la masse agglomérée, et la broyer dans un verre de Bohême avec du chloroforme froid jusqu'à ce que la majeure partie de la nitroglycérine soit dissoute.

Après extraction au chloroforme, le résidu est épuisé à l'eau froide pour éliminer le nitrate de soude. On sèche et l'on pèse ; puis on extrait par l'acétone, et la nouvelle perte de poids représente le fulmi-coton.

Le nouveau résidu est formé de pulpe de bois et d'absorbants terreux que l'on traite comme il a été dit à propos de la dynamite ordinaire.

Le nitrate de soude est légèrement soluble dans l'acétone, et, pour cette raison, doit être éliminé avant le fulmi-coton.

On recommande souvent d'épuiser d'abord à l'acétone, puis de précipiter le fulmi-coton par le chloroforme. Cette méthode donne des résultats trop forts, parce que le nitrate de soude, antérieurement dissous par l'acétone, est précipité par le chloroforme en même temps que le fulmi-coton. On peut, toutefois, corriger le résultat en incinérant le précipité et en calculant la cendre comme nitrate de soude.

La solution chloroformique est évaporée presque à sec, et l'on reprend le résidu par l'acide acétique glacial. Le soufre précipité est lavé dans un creuset de Gooch, d'abord à l'eau, puis à l'alcool fort pour dissoudre la résine.

On détermine la nitroglycérine en pesant une portion convenable de la poudre (1,2 gr.) que l'on place dans un verre de Bohême avec de l'éther. On malaxe le tout avec une spatule de platine, en renouvelant l'éther à plusieurs reprises après avoir décanté. La solution éthérée est abandonnée à l'évaporation spontanée dans une capsule de verre, que l'on recouvre d'une feuille de papier et place dans un endroit frais. Au bout de 12 heures, on peut faire passer le résidu dans le nitromètre avec de l'acide acétique. Il faut avoir soin de ne pas employer une trop grande quantité d'acide acétique, qui retarderait la réaction de décomposition. Si, par contre, on emploie trop peu d'acide acétique, la réaction peut être extrêmement violente.

Même en observant les plus grandes précautions, on perd toujours à l'évaporation une petite quantité de nitroglycérine, en sorte que les résultats sont généralement trop faibles d'environ 1 %.

Dans l'analyse que j'ai indiquée ci-dessus, les nombres théoriques de centimètres cubes de bioxyde d'azote par gramme sont : 99,5 pour la nitroglycérine, 141,7 pour le nitrate de soude et 2,1 pour le fulmi-coton (en admettant que ce dernier contient 11,9 % d'azote). Au total : 243,3.

Deux déterminations au nitromètre ont donné 243,8 et 242,7. Comme le nitrate de soude n'était certainement pas pur, ce résultat montre que le chiffre relatif à la nitroglycérine est trop faible. En supposant que le nitrate de soude titre 98 %, nous aurons de ce chef 138,9 cc. Si l'on ajoute 2,10 cc. pour le fulmi-coton et si l'on retranche la somme de 243,2, qui est le total fourni par l'analyse, on trouve 102,2 cc. pour la nitroglycérine, ce qui correspond à 34,6 %.

Bien entendu, en cas de nécessité, la portion soluble à l'eau peut être isolée et essayée au nitromètre.

Le résultat donné dans le tableau d'analyse (33,7 %) a été déterminé en essayant au nitromètre la portion soluble dans l'éther et en calculant en $C^3H^5Az^3O^9$ le bioxyde d'azote obtenu. Dans ce cas, la résine a été reconnue à son odeur, et dosée par différence. On n'a pas réussi à la déterminer par titrage à la potasse dans sa solution alcoolique en présence de nitroglycérine, parce que la nitroglycérine est elle-même décomposée par la potasse caustique et décolore la phénolphtaléine.

Certaines dynamites, connues sous le nom de dynamites sans flamme, renferment du nitrate d'ammoniaque. Dans ce cas, l'ammoniaque est distillée de la solution aqueuse, titrée et calculée en nitrate.

Sur l'explosivité du chlorate de potasse.

Par **M. C. A. Lobry de Bruyn.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899 [27], p. 633.)

On n'a pas oublié le récent désastre de l'usine de Saint-Helens, où 156 tonnes de chlorate de potasse firent explosion à la fois, bien que ce corps, parfaitement emballé et magasiné, ne fût mélangé d'aucune substance organique.

Toute substance capable d'exploser doit se décomposer exothermiquement, avec dégagement de gaz. Le chlorate de potasse satisfait à ces conditions, puisque, d'après Berthelot, la décomposition s'effectue suivant la formule :

$$KClO^3 = KCl + O^3$$

en dégageant 11 000 calories.

En 1891, au cours de recherches sur la *bellite* (4 parties de nitrate d'ammoniaque pour 1 partie de dinitrobenzine), j'ai démontré (1) que, tandis qu'on peut faire exploser la bellite au moyen d'un détonateur ordinaire contenant 1 gramme de fulminate de mercure, le nitrate d'ammoniaque exige, au contraire, un détonateur beaucoup plus puissant. Dans ce cas, on peut employer 3 grammes de fulminate de mercure ou 10 à 20 grammes de *bellite*, agissant alors elle-même comme détonateur.

Le désastre de Saint-Helens me paraît très analogue à un incendie local qui se déclarerait dans un magasin à fulmi-coton. Le feu commence lentement ; le fulmi-coton se décompose simplement et brûle. Puis, le feu s'étend, se développe, et il arrive un moment où les gaz provenant de la décomposition ne peuvent plus s'échapper assez rapidement dans l'atmosphère. Ils forcent alors sur l'enveloppe qui les retient. Cette première explosion agit à la façon d'un détonateur et détermine la décomposition explosive de toute la masse de fulmi-coton.

En réalité, le chlorate de potasse exige un détonateur beaucoup plus puissant que le fulmi-coton. Il n'est pas combustible par lui-même ; mais il est probable qu'à Saint-Helens une portion du sel fut décomposée par un incendie local dans le voisinage du magasin, et que l'accroissement rapide du volume de gaz dégagé produisit le résultat que j'ai indiqué plus haut.

Sur la stabilité du fulmi-coton et des poudres sans fumée.

Par **M. C. Hoitsema.**

(*Zeits. f. angewandte Chemie*, 1899, XXX, p. 705).

L'auteur a montré déjà (2) que lorsque le fulmi-coton est soumis à un chauffage très lent *dans le vide*, il se décompose graduellement en un résidu noir et en produits gazeux consistant, au début, en petites quantités d'oxydes supérieurs d'azote, mais ensuite en un simple mélange d'azote et de bioxyde d'azote. Il fait observer, maintenant, que les composés instables que renferme le fulmi-coton donnent naissance aux oxydes supérieurs d'azote, tandis que le fulmi-coton stable ne fournit que de l'azote et du bioxyde d'azote. En se basant sur ces données, l'auteur propose un appareil et une méthode pour déterminer la stabilité du coton-poudre.

L'appareil consiste en deux tubes en U bouchés et reliés l'un à l'autre. Dans le premier on place 1 à 2 grammes de fulmi-coton. Le second contient du coton de verre imbibé du réactif de Guttmann (diphénylamine dissous dans l'acide sulfurique). Le tube renfermant le fulmi-coton est alors placé dans un bain d'huile, pendant 1/4 d'heure, à la température de 110°C. Au bout de ce temps, on dirige dans l'appareil un courant d'acide carbonique pendant quelques minutes, et l'on observe alors la coloration bleue indiquant la présence d'oxydes supérieurs d'azote.

On recommance l'essai de la même manière, mais chaque fois à une température inférieure de 10° à la précédente, jusqu'à ce qu'on atteigne un point où la coloration bleue n'apparaît plus. C'est cette température que l'on note comme indice de stabilité.

Comme on le voit, l'auteur cherche à substituer un *indice de température* à l'*indice de temps* adopté jusqu'ici. Il discute également l'essai de stabilité proposé par Thomas (3), consistant à chauffer le fulmi-coton à 94°-96°C. jusqu'à l'apparition de vapeurs rouges.

Voici les nombres fournis par quelques poudres essayées suivant les méthodes Abel (à 80°C.), Thomas et Hoitsema :

Poudres	Easai Abel	Essai Thomas	Essai Hoitsema
	minutes	jours	0°C.
Fulmi-coton de Stowmarket	4	9-10	100
Fulmi-coton de Walsrode	33-39	10-10 1/2	100
Fulmi-coton de Kruppamühle	12	5	100
Poudre en paillettes de Muiden	35	6-8	80
Poudre en paillettes de Cölln-Rottweil	7-9	8-8 1/2	80
Ballistite de Muiden	23-27	6 1/2-8 heures	70
Ballistite de Düneberg	13	5 1/2-6 jours	80
Poudre cylindrique de Muiden	48	5 1/2	90
Poudre cylindrique de Düneberg	60	7-8	90

(1) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1891, X, 127.
(2) *Monit. Scient.*, juillet 1898, p. 500. — (3) *Monit. Scient.*, février 1899, p. 145.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Procédé Raschen pour la fabrication des cyanures.

Par **M. James T. Conroy.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 432,

J'ai déjà eu l'occasion de publier un mémoire sur « quelques expériences relatives à la fabrication des cyanures (1) ». Dans l'introduction, j'attirais l'attention sur l'importance croissante des cyanures et sur l'intérêt qui s'attache à la découverte d'une méthode économique pour la préparation de ces produits. Cette importance réside surtout dans l'application des cyanures à l'extraction de l'or. M. Bailly a montré, en effet, que pour la seule année 1897, on a récupéré par le cyanure de potassium 1 215 000 onces d'or, qui eussent été perdues autrement. Cette quantité d'or représente 10 °/₀ de la production totale du monde entier pendant la même période, et son extraction a exigé 2 600 tonnes de cyanure.

Dans ces conditions, tout nouveau procédé de fabrication des cyanures marquant un progrès industriel bien net est digne d'attention. Tel est le cas du procédé Raschen, que la United Alkali Company exploite à son usine de Old Quay, à Runcorn.

Ce procédé prend l'ammoniaque comme source de l'azote que contient le cyanure, et, de même que dans un grand nombre d'autres méthodes actuellement proposées, en passe par un sulfocyanure comme produit intermédiaire.

L'examen des formules du cyanure et du sulfocyanure montre que ces deux corps ont des relations très étroites. De même que le cyanure de potassium peut absorbec du soufre pour former du sulfocyanure (réaction qui a longtemps servi à la préparation de ce corps), on pouvait espérer qu'en débarrassant totalement le sulfocyanure du soufre qu'il contient, on retomberait sur le cyanure. Tel est, en effet, le cas, et il existe même deux méthodes permettant d'éliminer ce soufre : la réduction et l'oxydation. Les procédés fondés sur la première méthode ont été décrits en détail par moi dans l'article déjà mentionné. Quant à la seconde méthode, elle constitue précisément la base du procédé que je vais décrire.

La transformation qu'il s'agit d'effectuer peut être représentée par l'équation suivante:

$$RCAzS + 2O = RCAz + SO^2$$

Dans cette réaction, le sulfocyanure est transformé en cyanure, par oxydation de son soufre qui passe à l'état d'anhydride sulfureux.

A première vue, cette transformation paraît extrèmement simple. En fait, lorsque la réaction est conduite dans des conditions convenables, la transformation s'effectue aisément de la manière indiquée. Mais il ne semble pas que cette réaction si simple ait été envisagée comme base d'expérience par les nombreux chimistes qui se sont occupés de la question, et il est certain que, dans la plupart des circonstances, la réaction est beaucoup plus complexe. Au point de vue du fabricant de cyanure, c'est même là un avantage. Les difficultés de cette opération seront mises plus aisément en lumière lorsque j'aurai exposé la genèse des recherches relatives à l'oxydation des sulfocyanures.

D'après les documents relatés dans les ouvrages spéciaux, on semble admettre que, dans l'oxydation des solutions d'acide sulfocyanhydrique ou de ses sels par l'acide nitrique ou le chlore, il se forme un composé de formule $C^3Az^3HS^3$. Ce composé se sépare de la liqueur sous forme d'un précipité jaune, floconneux ; on le connaît sous les noms de *persulfocyanogène* ou *sulfure de pseudocyanogène*. Cette substance semble prendre naissance également lorsqu'on emploie comme oxydant le chlorate de potasse ou le brome. Obtenu à l'aide de ces derniers agents, il est vendu dans le commerce à l'état de matière colorante jaune appelée *canarine*. Le rendement de cette préparation est d'environ 40 °/₀ de la théorie.

D'autres substances jaunes ont été également produites par l'action du chlore gazeux sur le sulfocyanure de potassium solide, et, tout récemment, Goldberg, Siepermann et Flemming ont fait breveter la préparation d'une matière colorante d'après cette méthode (brevet anglais n° 16199) (2).

La première tentative faite pour oxyder le soufre du sulfocyanure à l'état d'acide sulfurique est due à Hadow, qui employait comme oxydants le permanganate de potassium, les peroxydes de plomb et de manganèse. Depuis cette époque, différents chimistes ont étudié cette réaction, et l'on a montré que, si l'on opère avec le permanganate de potasse en solution sulfurique, la réaction s'effectue quantitativement d'après l'équation suivante :

$$5\,KCAzS + 6MnO^4K + 12\,H^2SO^4 = 5HCAz + 6MnSO^4 + 11\,KHSO^4 + 4H^2O$$

Alt a également montré (3) que la réaction s'opère encore d'une façon quantitative, en présence de chlorure de baryum, lorsqu'on emploie comme agent oxydant l'acide nitrique.

Il existe enfin une autre méthode d'oxydation, distincte des méthodes purement chimiques, qui a

(1) *Moniteur Scientifique*, Septembre 1898, p. 637.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, Brevets, pp. 259-270.
(3) *Berichte*, XXII, 3258.

trouvé récemment de nombreuses applications, et qui est susceptible d'être utilisée dans le cas qui nous occupe. Il s'agit de l'oxydation par l'électrolyse. Dans ce cas encore, les expériences de Goppelsrœder et Lidoff ont conduit à l'obtention du même persulfocyanure jaune, insoluble, ou tout au moins d'une substsnce très analogue. Toutefois, entre les mains d'autres expérimentateurs, l'oxydation par le courant électrique semblo avoir conduit à des résultats tout différents. En 1888 et 1889, en effet, deux brevets ont été pris par Parker et Robinson pour la production de l'acide cyanhydrique par l'électrolyse des solutions d'acide sulfocyanhydrique ou de ses sels. Les auteurs indiquent, dans leur spécification, la concentration la plus convenable de l'électrolyte et la meilleure densité de courant à employer. Ils indiquent également que le second produit de l'oxydation est l'acide sulfurique.

L'oxydation paraît donc tendre à la formation de persulfocyanogène, et comme cette substance est nettement stable, indécomposable même en présence d'acide nitrique concentré, il semble bien que la transformation des sulfocyanures en cyanures par les agents oxydants ait peu de chance de réussir sur une échelle commerciale.

On a cependant établi que, dans certaines conditions spéciales, l'oxydation de l'acide sulfocyanhydrique en acide cyanhydrique s'accomplit quantitativement, et le Dr Raschen a cherché à rendre cette transformation utilisable industriellement.

Revenons à l'équation qui explique cette transformation :

$$RCAzS + 3\ O = RCAz + SO^3$$

On voit que, pour chaque équivalent de cyanure produit, on consomme 6 équivalents d'oxygène, ou, en d'autres termes, que 65 parties de cyanure de potassium exigent, pour prendre naissance, 48 parties d'oxygène.

Supposons maintenant que la réaction puisse être effectuée quantitativement au moyen du chlorure de chaux — le moins cher des agents d'oxydation. Pour produire une tonne de cyanure de potassium, il faudrait consommer plus de 9 tonnes de chlorure de chaux, représentant 1200 francs. Ce prix constituerait un sérieux inconvénient, dans un procédé qui emploie comme matière première un produit aussi cher que le sulfocyanure de potassium, et qui a pour but de fabriquer un produit ne valant que 3000 francs la tonne.

Le Dr Raschen a tourné la difficulté en employant comme agent d'oxydation, non pas un produit manufacturé, mais l'oxygène atmosphérique. Pour la mise en marche de l'opération, il emploie l'acide nitrique ; la réaction se poursuit ensuite par le moyen de l'oxygène atmosphérique, qui est absorbé par les produits de réduction de l'acide nitrique, et rendu ainsi actif.

Bien que le procédé fonctionne actuellement d'une façon régulière, les expériences préliminaires avaient donné des résultats peu encourageants, car l'addition d'acide nitrique au sulfocyanure (solide ou en solution) donnait toujours lieu à la formation du persulfocyanogène déjà mentionné, qui détonait parfois avec violence. Toutefois, de nouvelles recherches ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats plus satisfaisants en travaillant avec des solutions diluées. Enfin, en versant lentement la solution de sulfocyanure dans de l'acide nitrique dilué et bouillant, c'est-à-dire en maintenant l'acide en excès au lieu de l'ajouter au sulfocyanure, on a obtenu un rendement en acide cyanhydrique qui variait entre 96 et 99 $^0/_0$ du rendement théorique.

En travaillant avec les mêmes solutions et les mêmes quantités, mais en ajoutant l'acide au sulfocyanure, le rendement n'est plus que de 50 à 60 $^0/_0$.

Les rendements presque théoriques ci-dessus indiqués ont été obtenus aussi bien avec le sulfocyanure de potassium qu'avec le sulfocyanure de calcium. Des rendements presque aussi avantageux ont été réalisés en utilisant d'autres agents d'oxydation tels que le peroxyde de manganèse ou le bichromate de potasse en solution sulfurique.

Le procédé Raschen est donc applicable aux sulfocyanures alcalins et alcalino-terreux, et la décomposition ne dépend pas de l'agent d'oxydation employé.

A l'usine Wigg, à Runcorn, on emploie comme matière première le sulfocyanure de sodium, et les réactions du procédé peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$(1) \qquad NaCAzS + 2\ HAzO^3 = HCAz + NaHSO^4 + 2AzO$$

$$(2) \qquad 2AzO + 3O + H^2O = 2HAzO^3$$

La première réaction s'effectue en solution maintenue acide par l'acide sulfurique. L'acide nitrique nécessaire à la mise en marche de cette opération et celui que l'on emploie ultérieurement pour annuler les pertes sont introduits sous forme de nitrate de soude.

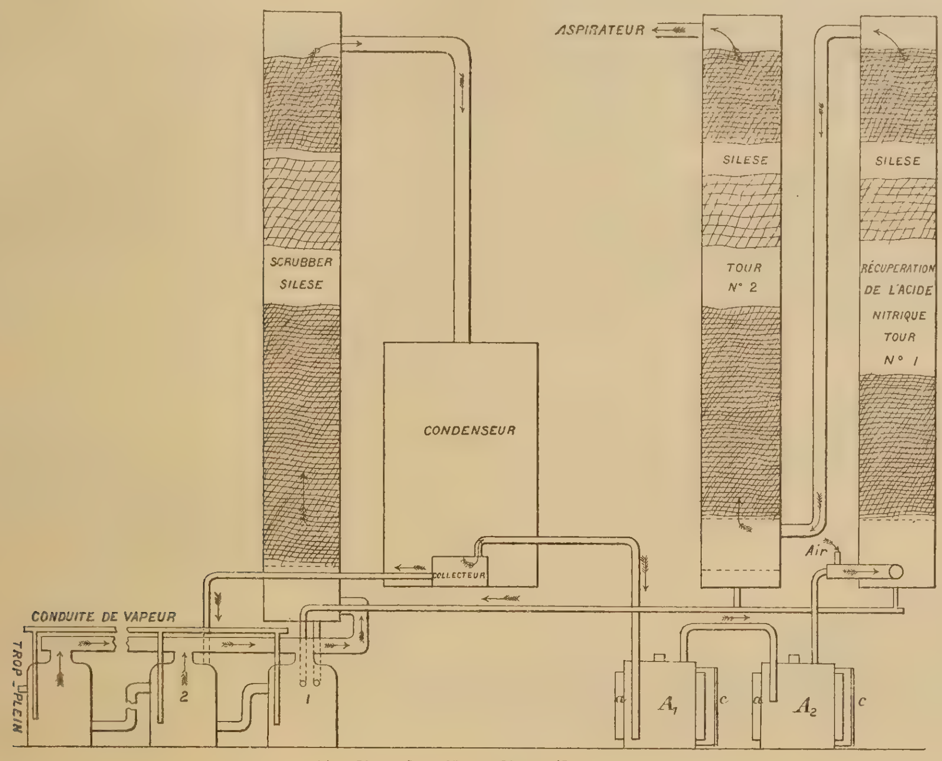
On emploie le sulfocyanure de sodium, de préférence à celui de calcium, parce que ce dernier, en présence d'acide sulfurique, donnerait un précipité de sulfate de chaux. Le travail est continu, ce qui est facile, puisqu'on opère uniquement sur des liquides et des gaz. Dans l'appareil Raschen, les gaz se dégagent dans une direction, vers des appareils d'absorption convenablement choisis, tandis que les liquides épuisés s'écoulent d'une façon continue en sens inverse.

Décomposition du sulfocyanure

Les appareils de décomposition sont formés par une série de touries en grès (1, 2) reliées entre elles par des tuyaux en poterie, et disposées de telle façon que le liquide s'écoule de chaque tourie par un orifice aménagé à mi-hauteur, pour pénétrer ensuite par le fond de la tourie suivante. Chaque tourie porte un tube de dégagement pour les gaz et une conduite d'arrivée de vapeur. Cette vapeur sert à la fois à réchauffer le liquide et à l'agiter. La première tourie porte, en outre, des ouvertures pour l'introduction du sulfocyanure, des solutions de nitrate de soude, de l'acide sulfurique, ainsi que pour le re-

tour de l'acide nitrique récupéré et des oxydes d'azote incomplètement réduits après lavage dans le scrubber que nous décrirons plus loin.

La seconde tourie est également aménagée pour recevoir l'eau et l'acide cyanhydrique dissous qui viennent de l'appareil de condensation. Le mode de connexion de ces différents appareils est indiqué dans le diagramme ci-joint.



(Au lieu de *silese,* lire *silex.*)

A la mise en marche, les touries sont remplies d'acide dilué, et l'on y dirige de la vapeur jusqu'à ce que la température atteinte soit voisine du point d'ébullition. La solution de sulfocyanure, contenant environ 170 grammes de sel par litre, est alors introduite en même temps que la solution de nitrate de soude. On règle l'introduction du liquide et celle de la vapeur, de manière que, la température étant maintenue constante, le liquide s'écoulant de la première tourie soit exempt de sulfocyanure, et que celui qui s'écoule de la dernière soit exempt d'acide cyanhydrique. De cette manière, on voit que la première tourie constitue l'appareil de décomposition proprement dit. La fonction des touries suivantes est simplement de chasser par ébullition les différents gaz produits dans la réaction et l'acide cyanhydrique qui revient du condenseur.

Dans les premiers temps de la fabrication, cette solution d'acide cyanhydrique était directement transformée en cyanure alcalin par neutralisation au moyen d'une lessive caustique ; mais, en opérant de cette manière, le cyanure solide que l'on obtenait présentait toujours une teinte sale, et cette méthode de travail a été abandonnée.

Il n'est pas inutile, ici, de jeter un coup d'œil sur la thermochimie du procédé que je viens de décrire.

Comme je l'ai déjà dit, les expériences de laboratoire ont montré que, dans certaines conditions, l'oxydation se produit avec une grande violence, et est parfois accompagnée d'explosion, ce qui indique une réaction fortement exothermique. En fait, l'oxydation de l'acide sulfocyanhydrique en acide cyanhydrique HCAz et anhydride sulfurique SO^3 au moyen de l'oxygène libre dégagerait presque autant de chaleur que la combustion d'une quantité de soufre libre égale à celle contenue dans l'acide. Toutefois, dans le procédé Raschen, la chaleur dégagée dans les touries est beaucoup moindre, car il faut tenir compte de la chaleur absorbée par la réduction de l'acide nitrique.

En supposant qu'on opère sur des solutions diluées et que l'acide cyanhydrique ainsi que le bioxyde d'azote se dégagent à l'état gazeux, on peut représenter le travail chimique par les équations suivantes :

(1) $HCAzS + 3O = HCAz + SO^3$ en solution
$+ 19,9 \qquad + 7,8 + 141 \qquad = + 128,9$ calories.

(2) $Az^2O^5 = Az^2O^2 + 3O$ en solution
$+ 28,6 \quad - 43,2 \qquad = - 71,8$ »

Calories dégagées par les réactions (1) et (2) 571 calories.

En combinant 1) et 2) en une seule équation, nous avons :

$$HCAzS + Az^2O^5 = HCAz + SO^3 + Az^2O^2$$
$$19{,}9 \quad 28{,}6 \quad 7{,}8 \quad 141 \quad -43{,}2$$
Calories dégagées = 57,1

Il y a donc dégagement de 57 calories environ par molécule d'acide cyanhydrique. Néanmoins, comme nous l'avons déjà vu, il est nécessaire de chauffer le liquide pendant l'opération, et cette nécessité s'explique si l'on tient compte de la vapeur entraînée avec les gaz ainsi que du volume considérable de liquide qui s'écoule à la température de l'ébullition, puisque cette température est nécessaire aussi bien pour effectuer la décomposition que pour entraîner l'acide cyanhydrique. Cet énorme volume de liquide, consistant surtout en bisulfate de soude, est rendu nécessaire par le degré de dilution qu'exige la bonne marche de la décomposition. En s'écoulant, ce liquide entraîne la presque totalité des calories dégagées dans cette partie de l'opération.

L'essai de ce liquide résiduel constitue un excellent moyen de contrôle du travail des appareils. On y recherche, et dose au besoin, l'acide sulfocyanhydrique, l'acide cyanhydrique et l'acide nitrique. En général, il est tout à fait exempt de sulfocyanure, mais contient des traces d'acide cyanhydrique. La proportion de cyanure perdu par cette voie est néanmoins inférieure à 1 %. Parfois, il se forme de petites quantités de persulfocyanogène, ce qui indique un manque d'acide nitrique. Dans ce cas, on observe très nettement la présence du précipité jaune caractéristique dans les eaux résiduelles qui s'écoulent de la dernière tourie.

Les gaz provenant de la décomposition du sulfocyanure consistent essentiellement en acide cyanhydrique et bioxyde d'azote, dans la proportion de 1 volume du premier pour 2 volumes du second. Ils contiennent, cependant, une petite quantité d'anhydrique carbonique provenant d'une suroxydation partielle, et une quantité d'acide nitreux correspondant à 3-5 % de l'acide nitrique décomposé.

Dégagés d'une solution presque bouillante, ces gaz sont naturellement dilués d'une quantité considérable de vapeur d'eau, et la seconde partie de l'appareil a précisément pour but l'élimination de la vapeur et des oxydes d'azote incomplètement réduits. Les gaz, à la sortie des touries de décomposition, se rassemblent dans une conduite principale, et sont dirigés dans une tour ou scrubber qu'ils traversent de bas en haut. Cette tour, en maçonnerie réfractaire, est remplie de cailloux siliceux qu'arrose continuellement une pluie d'eau. Cette eau entraîne tous les oxydes d'azote absorbables, sans abaisser notablement la température du mélange gazeux ; on évite ainsi l'absorption d'acide cyanhydrique. La liqueur acide qui s'écoule au bas du scrubber est renvoyée, comme nous l'avons déjà vu, à la première tourie de décomposition.

La vapeur est ensuite éliminée par condensation. Dans ce but, le gaz sortant au sommet du scrubber est conduit dans un condenseur ordinaire à tubes. L'eau de condensation entraîne naturellement une quantité considérable d'acide cyanhydrique, et, comme je l'ai indiqué précédemment, on neutralisait autrefois cette eau avec une lessive caustique. Ce système a été abandonné, et, dans le travail actuel, on renvoie cette eau de condensation à la deuxième tourie où elle est vaporisée à nouveau. Ce retour de la liqueur cyanhydrique et sa nouvelle vaporisation ont donc pour résultat de retenir dans les appareils de décomposition une certaine proportion de l'acide cyanhydrique primitivement formé et de permettre à l'acide généré ultérieurement de gagner, sous forme de gaz, les appareils spéciaux où il est saturé par l'alcali.

La quantité d'acide cyanhydrique ainsi recueillie dans l'eau de condensation représente 30 % de la quantité totale amenée au scrubber. Ce qui s'écoule du condenseur est, en réalité, une solution saturée d'acide cyanhydrique.

A la sortie du condenseur, les gaz ne renferment plus que de l'acide cyanhydrique et du bioxyde d'azote. Leur température a été ramenée à 75°-85° Fahrenheit, et on peut les considérer comme saturés de vapeur d'eau à cette température. Du condenseur, ils sont conduits par l'intermédiaire d'un collecteur aux absorbeurs, où ils sont transformés en cyanure. Ces absorbeurs (A_1, A_2) sont en fonte, et chacun d'eux est refroidi extérieurement par un water-jacket *a*, pour empêcher la décomposition du cyanure, qui résulterait de l'élévation de température produite par l'absorption.

Les absorbeurs, au nombre de deux, sont munis d'un tube d'arrivée pour les gaz, d'un tube pour l'introduction de la solution caustique, d'un tube de dégagement pour le bioxyde d'azote et d'un robinet de vidange pour la liqueur cyanurée. Ils portent également des niveaux *c*, permettant d'observer la hauteur du liquide. Le tube d'arrivée des gaz débouche presque au fond du premier absorbeur ; celui qui fait communiquer les deux absorbeurs ne plonge que de quelques centimètres au-dessous de la surface du liquide dans le second appareil. Une fois saturé, ce liquide marque 75° Tw. Seul l'acide cyanhydrique est absorbé, et le bioxyde d'azote se dégage sans altération. Le premier absorbeur retient 90 % environ de l'acide cyanhydrique total introduit. Ce résultat paraît surprenant, en raison même du faible pouvoir acide que l'on attribue généralement à l'acide cyanhydrique.

L'absorption de l'acide cyanhydrique par la lessive caustique doit être suivie avec le plus grand soin par des essais répétés, au fur et à mesure que l'on approche de la saturation. Au début de ce genre de fabrication, on avait observé fréquemment une forte coloration de la liqueur de cyanure. Comme nous l'avons déjà vu, on obtient toujours une liqueur colorée lorsque la solution d'acide cyanhydrique venant du condenseur ou toute autre solution aqueuse d'acide cyanhydrique est absorbée dans la lessive alcaline. Si, au contraire, c'est le gaz cyanhydrique que l'on absorbe directement dans l'alcali, la coloration ne se produit que dans certains cas, et d'une façon irrégulière. On a observé depuis longtemps que tant que l'alcali reste en excès, la solution des absorbeurs conserve sa couleur, mais que, dès que l'acide cyanhydrique se trouve en léger excès, la solution brunit aussitôt, et qu'il est presque impossible d'en extraire par évaporation un produit blanc.

Pfordten a montré (1) que lorsqu'on ajoute à une solution de cyanure de potassium un acide en quantité insuffisante pour décomposer totalement ce sel, la liqueur se décolore presque complètement. On obtient le même résultat en ajoutant de l'acide cyanhydrique à une solution neutre de cyanure de potassium, surtout si les solutions sont concentrées et chaudes. La coloration se produit même avec le cyanure le plus pur, et doit être attribuée à une polymérisation de l'acide cyanhydrique en présence du cyanure de potassium.

Cette observation donne sans aucun doute l'explication du phénomène observé dans la fabrication du cyanure de potassium par le procédé Raschen. Elle montre à quel point il est nécessaire de surveiller la marche de l'absorption, et de s'assurer que les absorbeurs renferment toujours un excès d'alcali. On y parvient par un titrage d'une exécution très simple. L'échantillon, en effet, est titré avec une solution de nitrate d'argent à la manière ordinaire, et, lorsque le trouble laiteux apparaît, on ajoute une nouvelle quantité de nitrate d'argent égale à la première, de manière à précipiter tout le cyanogène à l'état de cyanure d'argent. Il faut avoir soin de ne pas ajouter trop de solution argentique, car tout excès de ce sel réagirait avec l'alcali caustique. La liqueur est alors titrée à l'acide sulfurique jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine employée comme indicateur. On note le volume d'acide sulfurique employé.

Les chiffres généralement obtenus sont 18,6 c.c. pour l'essai à la liqueur d'argent, 1,4 c.c. pour le titrage à l'acide lorsqu'on emploie la phénolphtaléine, et 2,7 c c. lorsqu'on emploie le méthylorange. Ceci correspond à un centimètre cube d'alcali caustique libre. Le rapport entre l'alcali total et le cyanure alcalin dans la liqueur retirée du saturateur présente également un intérêt, puisqu'il fournit une bonne indication sur le degré de pureté du cyanure que l'on obtiendra. Enfin le titrage du cyanure permet de calculer ultérieurement la perte à l'évaporation.

Récupération de l'acide nitrique

Les vapeurs de bioxyde d'azote qui ont passé sans absorption dans la liqueur caustique sont alors prêtes pour servir à la récupération de l'acide nitrique. Cette transformation est réalisée en faisant passer le gaz, mélangé d'un excès d'air, à travers deux tours en maçonnerie réfractaire, dont le remplissage est formé de cailloux siliceux, et dans lesquelles tombe une pluie d'eau froide. L'air est introduit à la base de la première tour. La quantité d'eau et le volume d'air doivent naturellement être réglés avec soin, de manière à récupérer un acide de concentration uniforme. L'air doit être en excès sur la quantité théorique ; cet excès d'air entraîne une partie de la chaleur dégagée par l'oxydation du bioxyde d'azote, et sert, en quelque sorte, de réfrigérant. Si l'on n'emploie pas la quantité d'air indiquée par la théorie, la température s'élève au point de ne plus permettre l'absorption de Az^2O^3 dans la première tour, et monte parfois à 160°-170°C. Le refroidissement que l'on obtiendrait en augmentant la quantité d'eau serait peu avantageux, car l'acide obtenu serait alors trop dilué. Le mélange d'acides récupérés quitte le fond de la seconde tour à 25° Tw. et passe directement dans la première tourie de décomposition, où il oxyde une nouvelle quantité de sulfocyanure.

Toute la circulation des gaz est assurée par des injecteurs Körting.

Evaporation du cyanure

La dernière opération consiste à transformer la solution de cyanure en cyanure solide.

Au laboratoire, cette transformation est assez simple. En évaporant dans une capsule de porcelaine quelques litres de solution cyanurée, on obtient un produit solide parfaitement blanc et de haut titre. Malheureusement, l'évaporation d'une grande masse de cette même solution dans un appareil en métal donne des résultats absolument différents. En effet, le produit, que l'on obtient dans ces conditions ne contient que 30 % environ de cyanure pur. Dans une opération, on a même obtenu un produit *qui ne contenait pas trace de cyanure*. La totalité du cyanogène s'était transformée en ammoniaque pendant l'évaporation. L'expérience a montré que cette perte n'était nullement attribuable à la nature de l'appareil d'évaporation, mais simplement à la masse même du liquide évaporé.

Dans un précédent article, j'avais déjà montré que l'évaporation des liqueurs cyanurées entraîne toujours des pertes, mais la plus forte que je signalais n'était que de 15 %, et la plus faible de 3 %. Comme on le voit, nous sommes loin des chiffres indiqués ci-dessus. Voici d'ailleurs quelques chiffres relatifs à une expérience, dans laquelle on a évaporé 50 litres d'une solution à 82 % de cyanure de potassium. L'appareil évaporatoire était nne bassine en fonte émaillée, chauffée sur un fourneau à gaz.

Heure	Degrés Tw.	Titre de la solution KCAz p. 100
Au début	—	82,0
12 heures 30	—	63,7
12 heures 30	15	57,5
3 heures	18	53,5
3 heures 30	26	49,6
4 heures	36	45,0
4 heures 30	59	45,0
5 heures	64	45,0
5 heures 30	74	43,6
6 heures	solide	33,8
Echantillon moyen		28,0

(1) *Berichte*, XVIII, 1875.

Cette perte est due principalement à l'action de la vapeur surchauffée, emprisonnée dans la masse de cyanure, et qui donne lieu à la production d'ammoniaque. On remédie facilement à cet inconvénient en faisant usage d'évaporateurs à vide et en maintenant le liquide dans un état d'agitation constante. De cette manière, l'eau est évaporée à plus basse température, on évite la formation de croûtes et l'on réduit la décomposition à un minimum. Dans les appareils actuellement employés, la perte en cyanure ne dépasse pas 1 $^0/_0$.

Le produit fini se présente sous forme d'une poudre blanche, plus ou moins agglomérée. Il est absolument exempt de soufre, ce qui le rend particulièrement propre à l'extraction de l'or. Il contient naturellement toutes les impuretés contenues primitivement dans la solution caustique des absorbeurs. Si ces derniers appareils ne sont pas hermétiquement clos, le produit peut également contenir des nitrites, nitrates, etc.

Je crois avoir décrit très complètement le procédé Raschen. Il reste néanmoins quelques points intéressants à examiner.

Le premier concerne une question de salubrité. Nous avons vu, en effet, que, dans cette méthode de préparation, le principal constituant que l'on cherche à obtenir (l'acide cyanhydrique) ainsi que le produit de réduction d'un agent intermédiaire (le bioxyde d'azote) existent à l'état gazeux pendant une période importante de l'opération. Or, ces deux gaz sont extrêmement toxiques.

Le calcul théorique montre que, pour produire une tonne de cyanure de potassium, on met en œuvre 12 300 pieds cubes de gaz cyanhydrique et 24 600 pieds cubes d'oxyde nitrique. En sorte que, pour fabriquer une tonne de cyanure de potassium, on doit régler la circulation de 37 000 pieds cubes de gaz toxiques, qui ne sont dilués d'aucune façon. Pour bien préciser ce point, je vais établir une comparaison avec ce qui se passe théoriquement dans la récupération du soufre par le procédé Chance-Claus. On sait que l'opération consiste à brûler l'hydrogène sulfuré que l'on dégage des sous-produits de la fabrication de la soude. La réaction est la suivante :

$$H^2S + O = H^2O + S$$

Le volume d'hydrogène sulfuré pur (à 100 $^0/_0$) nécessaire pour produire une tonne de soufre est de 23 600 pieds cubes, c'est-à-dire environ les 2/3 du volume de gaz mis en œuvre pour la fabrication d'une tonne de cyanure. Mais, dans l'opération Chance-Claus, grâce à la dilution par l'azote et l'anhydride carbonique, le volume réel de gaz sulfhydrique est d'environ 100 000 pieds cubes.

Naturellement, la construction d'un appareil destiné à traiter une telle quantité de gaz dangereux exige des précautions nombreuses, d'autant plus que cet appareil est composé, en réalité, d'un assez grand nombre de récipients qui doivent être hermétiquement clos, reliés entre eux par des conduites dont les joints exigent une étanchéité parfaite. Comme je l'ai expliqué dans la description de la méthode, le procédé est absolument continu. Tous les produits mis en œuvre sont gazeux ou liquides, ce qui rend tout à fait inutile l'installation d'orifices, trous d'homme, etc Il ne peut donc y avoir échappement de gaz que par suite de ruptures ou de joints défectueux. Mais ce danger est encore diminué si l'on travaille sous un vide partiel, tel que celui produit par le Körting destiné à assurer la circulation des gaz dans les tours, etc. Dans ces conditions, toute fissure produite dans l'appareil aurait pour conséquence non pas une évacuation de gaz, mais une rentrée d'air dans les appareils. D'autre part, une évacuation de gaz vînt-elle à se produire, qu'on en serait averti aussitôt par l'apparition des vapeurs rouges provenant de l'oxydation à l'air du bioxyde d'azote qui accompagne l'acide cyanhydrique dans tout le cycle des opérations. C'est là le guide le plus sûr que l'on puisse trouver pour la surveillance des appareils. Une autre sauvegarde est l'enveloppe de plomb qui recouvre toutes les parties du système. Cette enveloppe est absolument continue et les feuilles de plomb sont assemblées par soudure autogène. L'espace libre entre les parois de l'appareil et l'enveloppe de plomb est rempli au moyen d'un mélange de soufre et de sable que l'on y coule à l'état fondu et qui, une fois refroidi, constitue un remplissage absolument étanche.

Grâce à ces précautions, on peut dire que le procédé Raschen fonctionne sans que l'on ait à signaler le moindre accident. L'absence complète de toute odeur dans les ateliers en est une preuve suffisante.

Le second point que nous avons à examiner concerne les gaz mis en œuvre, et en particulier le caractère endothermique du bioxyde d'azote.

Notre attention a été attirée pour la première fois sur ce point à la suite d'un accident qui causa malheureusement la mort de l'ouvrier chargé du travail. Cet accident était d'ailleurs survenu longtemps après que le procédé avait commencé à fonctionner régulièrement. Il se produisit en tournant le robinet qui met en communication la conduite principale du condenseur avec les appareils d'absorption. Cette opération est évidemment nécessaire lorsque la solution du premier absorbeur est saturée d'acide cyanhydrique. Cette manœuvre fut suivie presque immédiatement d'une explosion terrible, qui se propagea dans le condenseur et détruisit celui-ci presque complètement.

L'explication de ce phénomène se trouve contenue dans certaines expériences de Berthelot sur l'explosion des gaz endothermiques, publiées en 1881. D'après Berthelot, ces gaz, stables dans les conditions ordinaires, et même à température élevée, ou bien encore lorsqu'on les soumet à l'action de l'étincelle électrique, peuvent faire explosion lorsqu'on fait exploser dans le récipient qui les contient une substance détonante, comme le fulminate de mercure par exemple. Parmi les gaz essayés par Berthelot se trouvent l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié et le bioxyde d'azote.

Avant de songer à cette propriété du bioxyde d'azote dans le cas qui nous occupe, on inspecta avec soin toutes les parties de l'appareil avoisinant le point où s'était produite l'explosion, et en particulier la valve du robinet dont la manœuvre avait causé l'accident. On constata aussitôt que le métal était fortement piqué, probablement par suite d'une légère fuite qui avait déterminé l'oxydation du bioxyde d'azote et la formation d'acide nitrique. De plus, la conduite placée entre le condenseur et ce robinet

était recouverte d'une substance qui fut analysée, et qui contenait à la fois du cyanogène, du carbone et des nitrates, ou des corps voisins (?). Cette substance fut reconnue comme éminemment explosive; mais, étant en proportion extrêmement faible, on ne pouvait la considérer comme cause unique de l'accident.

En réalité, il est beaucoup plus probable que la manœuvre du robinet avait déterminé l'explosion d'une parcelle de cette substance, et que cette explosion partielle avait entraîné la détonation du bioxyde d'azote, et probablement aussi la combustion de l'acide cyanhydrique aux dépens de l'oxygène mis en liberté par la dissociation du bioxyde d'azote.

Je dois ajouter qu'au laboratoire central de Widnes on a essayé de faire détoner au moyen de la chaleur ou de l'étincelle électrique les gaz provenant de l'action du bioxyde d'azote sur le sulfocyanure de potassium, et que, dans toutes les expériences, le résultat a été négatif. Même en présence d'air, l'étincelle électrique n'a donné aucune inflammation, aucune diminution de volume.

L'expérience acquise par cet accident à conduit à modifier certaines parties de l'appareil. En particulier, les robinets métalliques ont été remplacés par un dispositif en gutta-percha. Quant à la conduite qui mène les gaz aux absorbeurs, elle est séparée du condenseur par un collecteur formant cloison hydraulique entre les deux parties du système. On supprime ainsi toute friction capable de faire détoner les gaz explosifs, et si, par cas, l'explosion venait quand même à se produire, elle serait limitée à un petit volume de gaz.

Une autre question intéressante est celle des touries où s'effectue la décomposition. Ces touries sont continuellement exposées à l'action de l'acide nitrique dilué, à une température inférieure seulement de quelques degrés à celle de l'ébullition de l'eau. Pour cette raison, il est impossible de faire usage d'appareils en métal, et l'on se sert toujours de touries en grès.

On a cependant essayé l'emploi de récipients en fonte, doublés intérieurement en ébonite. Au début, ces appareils ont donné d'excellents résultats, mais on remarqua bientôt que la moindre fissure dans le doublage en ébonite suffisait à déterminer l'attaque progressive du métal, en sorte que le doublage se détachait rapidement de l'enveloppe. Même en apportant les plus grands soins à la construction de ce genre de touries, on ne peut éviter l'inconvénient que je viens de signaler. Il en existe d'ailleurs un autre assez grave : par le refroidissement, l'ébonite se contracte beaucoup plus rapidement que le fer, et se fissure alors avec la plus grande facilité.

Sur les progrès de l'industrie de la soude à l'ammoniaque en Allemagne (1897-1898).

Par **M. H. Schreib**.

(*Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 655).

Les perfectionnements apportés à la fabrication de la soude à l'ammoniaque depuis 1896 sont peu considérables. Nous passerons en revue les principales phases du procédé.

Précipitation du bicarbonate. — La réaction principale du procédé Solvay, c'est-à-dire la précipitation du bicarbonate, s'accomplit, comme l'on sait, de deux façons distinctes : soit dans des colonnes, soit dans de simples récipients à fond conique. Dans les deux systèmes, l'absorption de l'acide carbonique s'effectue sous une pression plus ou moins grande. Les compresseurs ont à vaincre, en général, une pression de 3 atmosphères environ. On a employé, dans certains cas, une pression de 6 à 7 atmosphères, parce que l'on croyait que l'absorption était plus facile sous haute pression. Mais cette pratique a été totalement abandonnée. Une seule fabrique a conservé pendant assez longtemps ce système, pour augmenter le refroidissement dans les appareils de carbonatation. Lorsque les gaz sont introduits sous pression, leur détente dans les appareils de carbonatation absorbe d'autant plus de chaleur que la compression initiale était plus grande, ou, en d'autres termes, l'échauffement du liquide par suite de la réaction chimique est d'autant moindre que la compression est plus forte.

Dans quelques fabriques de soude à l'ammoniaque, il existe même des carbonateurs fonctionnant sous la pression ordinaire. Le but est simplement d'économiser la force motrice. A ce type appartiennent les appareils Young, Schlœsing, Boulouvard, etc. En réalité, ils n'ont jamais été installés que dans les usines qui utilisent le procédé Boulouvard, et la quantité de soude produite par ce procédé est assez faible. Mais il ne faut pas oublier que la prospérité des entreprises Solvay a contribué à laisser dans l'ombre bien des perfectionnements réels, et à gêné leur développement.

Actuellement on recommence à construire des appareils fonctionnant sous la pression ordinaire. Les compresseurs sont remplacés par de simples ventilateurs.

Il est intéressant de comparer, au point de vue théorique, le fonctionnement du système avec et sans pression. L'acide carbonique amené au carbonateur se dissout dans le liquide en proportion d'autant plus grande qu'il est plus fortement comprimé. Sa combinaison avec l'ammoniaque est donc favorisée par la pression. Or, dans la pratique, ces données théoriques ne se trouvent généralement pas vérifiées. La raison en est peut-être que la solubilité de l'acide carbonique est beaucoup plus faible dans la saumure concentrée que dans l'eau pure. Il faut remarquer, en outre, que les bulles de gaz carbonique traversent assez rapidement la masse de liquide, en sorte qu'une partie seulement de ce gaz se trouve en contact avec la solution. L'absorption sera évidemment d'autant plus complète que les bulles seront plus petites ; mais le contact est toujours d'assez faible durée. D'autre part, il est certain que l'absorption ne s'effectue pas seulement par le liquide, mais également par les gaz qui remplissent

l'appareil au-dessus de la solution. Une assez grande quantité de liquide se trouve projetée et vaporisée dans cet espace. Le mélange y est donc beaucoup plus parfait que dans la solution même, et comme le mélange s'effectue lui-même d'autant mieux que le liquide est projeté plus fortement, on s'explique dès lors que l'efficacité des colonnes soit beaucoup plus grande que celle des récipients ordinaires.

Les appareils dans lesquels on utilise l'acide carbonique sous la pression ordinaire sont basés sur le principe de l'action des espaces remplis de gaz. Ils sont formés, par exemple, d'un cylindre horizontal muni d'un agitateur dont les palettes ont pour effet de projeter et de pulvériser le liquide dans l'espace vide, au-dessus de la saumure elle-même. C'est dans cet espace vide que l'on injecte le gaz carbonique. Le travail des ventilateurs est, dans ce cas, bien moindre que celui des compresseurs employés, dans le procédé ordinaire, à refouler l'acide carbonique à travers la solution. Par contre, le système des agitateurs exige une assez grande dépense de force, alors que, dans le procédé ordinaire, l'agitation est obtenue précisément par le gaz lui-même. Au total, il n'est pas prouvé que le fonctionnement des carbonateurs sous la pression ordinaire exige moins de charbon que celui des colonnes.

Il y a surtout lieu de veiller à l'économie de force motrice lorsque les appareils de distillation ne fonctionnent pas avec la vapeur perdue des machines, et reçoivent directement leur vapeur de la chaudière. D'une manière générale, on peut dire que, dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque, on a réalisé récemment de notables économies sur la force motrice. Outre les perfectionnements apportés aux pompes à air, on emploie un gaz carbonique beaucoup plus riche, et son utilisation est meilleure. Il s'ensuit qu'on a pu réduire considérablement le volume des compresseurs, et que l'emplacement nécessaire à cette partie des appareils est moitié moindre qu'autrefois. On réduirait encore la force motrice en employant de l'acide carbonique pur, puisque alors le volume de gaz à manipuler serait réduit de deux tiers. De nombreuses études ont été faites au cours de ces dernières années pour la production de l'acide carbonique pur, mais surtout de l'acide carbonique liquide. Une méthode économique de production trouverait immédiatement son application dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque. Le problème serait résolu, si l'on pouvait utiliser l'acide carbonique naturel que l'on rencontre parfois en quantités considérables. D'après Schnabel, il existe à Sondra (Tuhringe) une source d'acide carbonique que l'on a découverte en effectuant des forages dans un terrain où l'on cherchait des sels de potasse. Ce gaz contient 99 % d'anhydride carbonique et le reste est formé d'azote. Dans le trou de forage la pression du gaz après évaporation est de 17 atmosphères, et l'on pourrait utitiser, par heure, 1000 mètres cubes d'acide carbonique à 60 atmosphères. Jusqu'ici, ce gaz est utilisé comme force motrice, et l'on en transforme une partie en acide carbonique liquide. Avec la production indiquée plus haut, et en admettant une perte de 10 %, on pourrait produire par 24 heures environ 100 tonnes de soude à l'ammoniaque, et toute la force motrice nécessaire au fonctionnement de l'usine pourrait être empruntée à la même source.

D'autres sources d'acide carbonique existent à Driburg. Elles fournissent par 24 heures 40 000 mètres cubes d'anhydride pur, ce qui permettrait de fabriquer 160 tonnes de soude. Si donc les autres conditions locales étaient favorables, cette région pourrait se prêter à un développement intéressant de l'industrie de la soude.

Distillation. — H. Hirzel (brev. all. 88953) a construit une colonne de distillation et d'absorption qui peut trouver son emploi dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque. Les tuyaux d'écoulement sont munis d'arbres à palettes de manière à maintenir les conduites constamment propres. Dans un brevet additionnel (2 octobre 1896) l'auteur a proposé l'emploi de râcles mobiles pour nettoyer le fond des anneaux.

Bradburne a étudié le fonctionnement des colonnes à disliller. Les appareils à 21 couronnes correspondent à la disposition de Mond. Elles donnent, pour 1 tonne de soude, environ 12,5 mc. de lessive ontenant 75-85 kilogrammes de chlorure de calcium et 39-48 kilogrammes de chlorure de sodium. Ces résultats correspondent au fonctionnement des bonnes usines allemandes.

Calcination. — Les fours Thelen ont été adoptés dans un assez grand nombre de fabriques allemandes, et leur emploi se développe d'une façon générale. D'après le procédé de Brandenburg (brev. all. 92754), on réunit généralement deux fours bout à bout, de telle sorte que la soude puisse passer directement du premier appareil dans le second. On peut alors abaisser la température de calcination dans le premier four, et la maintenir plus longtemps. Ce dispositif de Brandenburg supprime l'inconvénient que possède le four Thelen de ne pouvoir être construit très long.

La Société anonyme des anciennes Salines de l'Est, à Dieuze, a construit un four (br. all. 94053) dans lequel le bicarbonate frais, à son entrée dans l'appareil, tombe toujours sur une couche de bicarbonate desséché. On évite ainsi l'agglomération du produit. Ce principe ne présente d'ailleurs aucun caractère de nouveauté.

Filtration. — E. Solvay a imaginé (br. all. 91710) un nouveau procédé d'arrosage automatique du filtre. Le filtre a la forme d'un trommel qui tourne dans une cuve contenant l'émulsion de bicarbonate. Ce trommel est partagé en un certain nombre de cellules par des parois radiales. Par la rotation du trommel, ces cellules aspirent une certaine quantité de solution et le bicarbonate se dépose ; à mesure que le trommel tourne, la solution s'écoule et vient laver la paroi filtrante.

D'après les données de Bradburne, on emploie dans les fabriques des Etats-Unis des filtres de 15 mètres de long, 1,20 m. de haut et 0,90 m. de large. Je ne pense pas que ce système soit bien pratique. On doit obtenir certainement un lavage beaucoup plus régulier avec les filtres ordinaires de petite dimension, rectangulaires ou circulaires.

Cuisson de la chaux. — A propos de la cuisson dite « à mort », Weiland a publié (1) les résultats d'un certain nombre d'expériences qui n'éclairent cette question que d'une manière bien imparfaite.

D'après les recherches de Elsasser (2), la température de cuisson de la chaux, mesurée au moyen d'alliages fusibles, serait comprise entre 1200 et 1300° C.

---

(1) *D. Zuckerind.*, 1897, XXII, 996. — (2) *Ibid.*, 1897, 218.

D'après Herzfeld (1), le carbonate de calcium pur serait totalement décomposé à 790° environ sous l'action de la vapeur d'eau en excès, soit à 200° plus bas que sans vapeur d'eau. En outre, il a observé que, par chauffage de 8 heures à 1600-1650° C., le carbonate de calcium pur se vitrifie. A cet état, la chaux ne se dissout plus que lentement dans l'acide chlorhydrique, et ne se délite totalement dans l'eau qu'au bout de 8 jours.

Utilisation des lessives résiduelles. — Les recherches en vue de récupérer l'acide chlorhydrique ou le chlore des lessives résiduelles de la fabrication de la soude à l'ammoniaque se poursuivent avec persistance, mais n'ont donné jusqu'ici aucun résultat nettement pratique. Je décrirai cependant quelques méthodes récemment proposées.

D'après Iung et Steuer (br. all. 91205), on traite la lessive résiduelle par le sulfate de cuivre pour obtenir du gypse, qui précipite, et du chlorure de cuivre. Dans la solution filtrée on dirige un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite le cuivre et met en liberté l'acide chlorhydrique. Le sulfure de cuivre est tansformé de nouveau, par oxydation, en sulfate, et rentre dans le cycle des opérations. Quant à l'hydrogène sulfuré nécessaire à la précipitation du cuivre, on l'obtient par un traitement approprié du gypse obtenu dans l'opération précédente. Comme on le voit, ce procédé est assez compliqué, et ne paraît pas devoir fournir des résultats économiques.

Schwarz et Weishut (br. all. 96158) proposent de fondre le chlorure de calcium solide avec du sulfate de baryte et du charbon, et de précipiter par un sulfate alcalin la solution de chlorure de baryum obtenue. Le sulfate de baryte précipité est alors refondu avec du chlorure de calcium, tandis que le chlorure alcalin obtenu d'autre part est transformé en sulfate avec production d'acide chlorhydrique. Ce procédé ne paraît pas applicable en pratique.

Le procédé de Mond (procédé au nickel) à fait l'objet d'études intéressantes (2). Par la suite, l'auteur a remplacé le nickel par la magnésie. D'après les renseignements fournis par Mond lui-même, ce procédé a donné tout ce que l'on attendait de lui, puisqu'il permettrait au procédé Solvay de lutter contre le procédé Leblanc, non pas seulement au point de vue de la production de la soude, mais encore au point de vue de l'industrie de chlorure de chaux.

Si Mond n'a fait aucun effort pour développer ce procédé, il faut en chercher la raison dans l'extension rapide des nouveaux procédés électrolytiques. Ceux-ci, à en croire leurs auteurs, seraient déjà suffisamment bien étudiés pour faire concurrence au procédé Solvay. En réalité, il n'est pas encore prouvé qu'aucune de ces méthodes ait réellement fourni de bons résultats industriels.

Tous les procédés électrolytiques coûtent fort cher, à cause de la force motrice considérable qu'ils exigent. Lorsque les praticiens assurent que ces procédés ne seront économiques que dans les régions où la force motrice ne coûte presque rien, on ne peut que les approuver. Mais précisément, ces régions sont éloignées des grands centres industriels qui consomment de la soude. Il faut, de plus, ne pas perdre de vue que les procédés de fabrication électrolytique de la soude doivent être suffisamment bon marché pour que la vente de la soude seule couvre tous les frais, sans tenir compte du chlorure de chaux obtenu accessoirement ; car il est évident que, du jour où la soude sera produite par ce moyen en quantité considérable, le prix du chlorure de chaux tombera à presque rien.

Les derniers bulletins des chambres de commerce de Halle et de Magdebourg indiquent d'ailleurs très nettement que, si le cours de chlorure de chaux a notablement fléchi depuis quelque temps, c'est au développement de l'industrie électrochimique qu'on le doit. Elbe a déjà noté en 1897 une surproduction du chlore (3).

Des autres procédés qui tendent à concurrencer l'industrie de la soude à l'ammoniaque, il n'y a presque rien à dire. Peut-être y a-t-il lieu de noter les renseignements publiés sur les formations de sel de Glauber de la Mer Caspienne (4). D'après l'auteur de ces notes, cette richesse naturelle pourrait favoriser l'extension de l'industrie de la soude en Russie. Mais il ne faut pas oublier que c'est là une condition tout à fait locale. La même observation s'applique aux gisements de carbonate de soude naturel récemment découverts dans le golfe de Californie (5).

Années	Carbonate de soude calciné		Soude caustique		Cristaux de soude		Bicarbonate de soude		Total exprimé en carbonate de soude à 100 %	
	Import.	Export.	Import.	Export.	Import.	Export.	Import.	Export.	Import.	Export.
1883	5470	4490	5230	1270	9330	3560	420	135	15690	7450
1884	3760	11080	3610	1640	6680	4640	457	207	11050	14850
1885	2020	11980	3260	1350	6100	5320	470	315	8940	15740
1886	1320	11480	2030	1470	1220	6100	470	305	4590	15690
1887	1440	15700	1820	1790	530	5880	506	298	4250	20120
1888	1190	17670	1390	1500	230	5580	594	272	5410	21320
1889	400	19530	1160	1070	70	3360	726	200	2300	31930
1890	330	27050	710	1420	80	5050	514	317	1620	30460
1891	200	35300	350	3190	90	7870	370	320	950	41830
1892	150	34580	420	5820	290	3840	320	270	1030	43570
1893	420	50430	380	4940	250	2500	340	250	1240	36930
1894	750	33560	320	6550	320	1660	260	290	1460	41660
1895	680	31430	450	3630	470	1570	328	340	1650	36080
1896	1300	41110	620	5190	190	1700	380	370	2390	47500
1897	920	45670	910	4790	110	1790	320	680	2290	51780
1898	520	37100	580	5120	220	1940	220	980	1480	44100

(1) *Zeits. f. Rübenz.*, 1897, XLVII, 817, 881. — (2) *Zeit. angew. Chem.*, 1897, 137. — (3) *Chem. Zeitung*, XXI, 996. — (4) *Chem. Zeit. Rep.*, 98, XXII, 47. — (5) *Chem. Zeit. Repert.*, 1898, XXII, 82.

En tout cas, il est peu probable que ces circonstances influent grandement sur l'industrie de la soude à l'ammoniaque. La situation de cette industrie est très florissante, et, ce qui le prouve, c'est que de nouvelles usines se créent encore en Russie et en Amérique. En Allemagne, aucune usine nouvelle n'a été créée depuis deux ans ; mais les établissements déjà existants ont augmenté considérablement leur production.

On verra, dans le tableau de la page 835 quelle a été, depuis 16 ans, la marche des importations et des exportations de soude pour l'Allemagne (comptées en tonnes de 1000 kilogrammes).

Comme on le voit, depuis 1884 les exportations ont augmenté de 2000 tonnes en moyenne par an. Il y a eu recul en 1898, mais ce n'est certainement qu'un phénomène passager, analogue à celui qui s'est produit en 1893. La cause de cet écart doit être cherchée dans l'augmentation de la consommation locale, puisqu'il est certain que la production n'a pas fléchi. La preuve en est que, presque partout, les ordres n'ont pu être livrés dans les délais convenus.

Il ne semble pas, d'ailleurs, que les exportations allemandes de soude tendent à augmenter beaucoup. La Société Solvay, qui domine dans le syndicat, possède maintenant des usines dans tous les pays producteurs, ou tout au moins possède des participations dans ces usines. Une aussi vaste entreprise n'a évidemment aucun intérêt à grossir les exportations d'un pays pour diminuer celles des autres. Quant aux autres fabriques allemandes, leurs exportations sont négligeables, car elles travaillent plus cher que les entreprises Solvay, et ne peuvent les concurrencer sur les marchés étrangers. Il est très regrettable que, dans l'industrie allemande de la soude, l'esprit d'initiative ne se soit pas développé au moment voulu, pour empêcher Solvay de conquérir la situation qu'il occupe actuellement. A une époque donnée, Solvay a pris les meilleures places et installé ses usines sur les points les plus avantageux. Depuis ce temps, il a réussi à annihiler toute tentative de concurrence par la pression qu'il exerce sur le syndicat des exploitations salinières. Celui-ci n'a pas le droit de livrer du sel aux nouvelles fabriques de soude. Enfin, dans la plupart des cas, les exploitants de sel s'interdisent de forer de nouveaux puits dans les provinces prussiennes.

Aujourd'hui, la situation a légèrement changé. Depuis quelques années, on a foré de nombreux puits en Thuringe, dans le Brunswick et surtout dans le Hanovre. Ces travaux ont parfois fourni du sel gemme au lieu de potasse, et les sociétés qui se sont trouvées dans ces conditions songent actuellement à utiliser ce sel et à entreprendre la fabrication de la soude.

Ces projets paraissent très sérieusement étudiés. Il existe, notamment dans le Hanovre, des emplacements très avantageux où l'industrie de la soude peut prospérer. Aux environs de Hanovre même, on trouve presque simultanément du sel, du calcaire et du charbon. Quant à l'écoulement des produits, il serait assez facile, puisque, dans toute l'Allemagne du nord-ouest, il n'existe aucune fabrique de soude jusqu'au Rhin. Les usines Leblanc se bornent à la fabrication des cristaux de soude, et, d'après les renseignements fournis par la chambre de commerce de Halle, elles tendraient de plus en plus à ne constituer qu'une industrie accessoire de la fabrication du savon.

On trouve également des gisements considérables de sel dans le nord du Hanovre. Il existe depuis longtemps des salines à Lüneburg et à Stade, et le calcaire se trouve également en grande quantité dans ce district. Ces points seraient, en outre, très avantageux pour l'exportation. Quand on songe aux capitaux considérables engagés depuis quelques années dans les recherches de gisements de potasse, on ne comprend pas bien pourquoi les industriels allemands n'en consacrent pas une partie à la recherche du sel ou de la saumure, pour établir de nouvelles soudières ([1]). Il est malheureusement à craindre que la puissance du syndicat Solvay ne paralyse toutes les bonnes volontés, et nuise à la création de nouvelles usines en Allemagne.

Sur la façon dont opère le syndicat Solvay, voici quelques renseignements empruntés au rapport annuel (1897) de la société Königsborn.

« La Société Solvay, presque uniquement formée de capitaux belges, a pris à tâche d'empêcher, par tous les moyens possibles, l'établissement de nouvelles soudières. Ce but, elle le poursuit non seulement en Allemagne, mais dans tous les pays où l'on consomme de la soude.

« Il y a deux ans, une saline et une soudière ont été créées à Château-Salins, en Lorraine ([2]), et toutes les tentations faites par la Société Solvay pour faire échouer cette entreprise sont restées jusqu'ici sans résultat. La conséquence de cet insuccès a été que les usines allemandes Solvay, qui possèdent à Saarelben et à Bernburg d'importantes salines et qui, par cela même, peuvent agir puissamment sur le marché du sel, ont provoqué une baisse de ce produit, dans le seul but d'affaiblir la position de la Société de Château-Salins. Toute l'industrie salinière allemande se trouve ainsi atteinte par une lutte d'intérêts qui ne profitera à personne.

« Quelques industriels mettent tout leur espoir dans le fisc prussien, qui se trouve intéressé dans la lutte, et dont les recettes sont tombées en proportion de la baisse du sel. Mais, d'autre part, l'administration des mines soutient le Kalisyndicat, qui, lui-même, est sous la dépendance de la Société Solvay. »

Dans cette occasion, les procédés de l'administration des mines paraissent quelque peu étranges et inexplicables. Par l'appui indirect qu'elle donne au syndicat des fabricants de soude, elle a constitué au bénéfice de la Société Solvay un véritable monopole de la soude en Allemagne. En Autriche, un grand fabricant de soude et de savon adresse à tous ses confrères un appel en vue de l'établissement

---

(1) Il faut noter que le directeur général des Soudières Solvay à Bernburg a obtenu de l'administration des mines à Bonn des concessions sur le territoire des communes de Veen, Menzelen et Winnenthal, sur la rive gauche du Rhin, dans le voisinage de Wesel. La société semblerait donc décidée à entreprendre la construction d'une nouvelle usine. En outre, elle entreprend l'exploitation de mines de charbon dans la même régien, au voisinage des mines de sel de la *Internationale Bohrgesellschaft.*

(2) Saline et Soudière de Château Salins, C. Tillement et Cie.

d'une soudière syndicale. Aussitôt une circulaire, émanant du syndicat Solvay, parle de vagues projets relatifs à la construction de savonneries, verreries, etc... En un mot, il se passe actuellement en Autriche ce qui s'est déjà passé en Allemagne.

On a beaucoup discuté sur la question des droits d'entrée à établir sur la soude. Suivant les uns, ces droits sont inutiles, alors que, suivant les autres, ils sont indispensables pour assurer l'existence des soudières allemandes.

Il est absolument hors de doute que les soudières allemandes bien situées et travaillant économiquement n'ont aucun besoin d'être protégées. D'autres usines, moins bien partagées ou plus mal conduites, supporteraient malaisément une baisse des prix de vente. Mais la question est de savoir s'il serait équitable d'assurer l'existence de mauvaises entreprises par l'établissement d'un droit protecteur. Pour les industries qui consomment la soude — et surtout pour celles qui exportent leurs produits — les droits d'entrée auraient des conséquences déplorables, car les fabriques de borax, de chromate de soude, d'outre-mer, les verreries et les savonneries ne seraient plus à même de lutter contre la concurrence étrangère.

Le procédé du Dr Valentiner pour la fabrication de l'acide azotique.

Par **M. Conrad Francke.**

(*Zeitschrift fur Angewandte Chemie*, 21 mars 1899).

La fabrication de l'acide azotique a pris, dans ces dernières années, un essor important et malgré les desiderata que peuvent encore laisser les nouveaux procédés, la fabrication est devenue plus simple et plus salubre soit à l'intérieur des usines, soit pour leur entourage. Parmi les nouveaux procédés, ceux de la fabrique Griesheim, de Rohrmann-Guttmann et surtout de Valentiner ont pris une rapide extension. Il suffit, pour en donner la preuve, de dire que, durant ces 4 dernières années, on a installé ou mis en voie d'installation, 71 appareils Valentiner ; il existe 32 de ces appareils en Allemagne, 25 en Angleterre, 5 en Belgique, 3 en France, 2 en Russie, 2 en Autriche et 2 en Amérique. Nous allons examiner de près ce procédé et nous montrerons que ce rapide développement est tout à fait justifié.

Le procédé est basé sur la préparation dans le vide, c'est-à-dire que la cornue où le salpêtre est décomposé ainsi que tout l'appareil de condensation sont réunis à une pompe à air, de sorte que toute la fabrication se fait sous pression très réduite. La condensation a lieu dans des serpentins refroidis par de l'eau, réunis à la pompe ; des touries avec des dispositifs appropriés servent à l'absorption des gaz non condensés et les empêchent d'arriver à la pompe qu'ils corroderaient. Les avantages du procédé Valentiner sont essentiellement les suivants :

I. — *Grande économie de temps.* — Une charge de 1000 kilogrammes de salpêtre est facilement décomposée en 10 heures. On comprend dans ce temps l'introduction du salpêtre et le soutirage de l'acide formé. On peut, dans les grands appareils, décomposer 2500 à 3000 kilogrammes de salpêtre par 24 heures.

II. — *Economie de place.* — Pour la décomposition de 3000 kilogrammes de salpêtre par jour il suffit d'un espace de 80 mètres carrés, y compris l'espace nécessaire pour la pompe à air et celui pour le travail du bisulfate. Comme toute tour d'absorption est inutile, aucune surélévation du bâtiment n'est nécessaire.

III. — *Rendement excellent, presque égal au rendement théoriqne.* — Si l'on fait abstraction du fait que lorsque l'on emploie moins de 110 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. pour 100 kilogrammes de salpêtre, on laisse du salpêtre non transformé dans le bisulfate, abstraction faite de ceci, les pertes dans la fabrication ne sont possibles que si, soit par une chauffe trop forte, soit par un mauvais refroidissement des gaz, on les laisse arriver à la pompe et s'échapper par elle. Ce n'est possible que si la fabrication est mal menée et cela n'aura pas seulement pour effet une diminution du rendement mais encore une corrosion de la pompe, fait qui sera traité plus loin. Toutes les autres pertes sont impossibles, en particulier, celles qui proviennent d'un manque d'étanchéité, comme celles qui se produisent dans les grands appareils de condensation, car, par suite du vide existant dans le système, ni gaz, ni acide ne peuvent s'en échapper. Pendant l'année 1898, l'auteur a obtenu avec deux appareils un rendement moyen de 131 kilogrammes d'acide azotique à 36°B. pour 100 kilogrammes de salpêtre à 96 °/₀ de nitrate, c'est-à-dire 97,2 °/₀ du rendement théorique, pendant que des distillations isolées donnaient 98 à 99,9 °/₀ du rendement théorique. On constate donc une perte moyenne de 2,8 °/₀ qui doit être attribuée au soutirage de l'acide, au remplissage des bonbonnes, à la rectification de l'acide, c'est-à-dire à l'obtention d'un acide de titre déterminé — les appareils mécaniques de mélange d'après le système du Dr Platti n'étant pas encore en service — au bris de bonbonnes, à la formation de gaz qu'on ne pouvait pas condenser ni absorber par l'eau, tels que les chlorures de nitryle et de nitrosyle qui proviennent de la teneur en NaCl du nitrate, à des dérangements dans la fabrication, etc... En tous cas on a obtenu un très bon rendement pendant toute une année.

IV. — *Obtention d'acide de titre élevé* qui ne contient presque pas de chore ni d'oxydes d'azote inférieurs et pas du tout d'acide sulfurique, de fer ni de résidu fixe. Voici à titre de renseignement les résultats de la fabrication pendant le mois de novembre 1898 : On a traité 54000 kilogrammes de salpêtre contenant 96 °/₀ de $NaAzO^3$ par 71539 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. La forte quantité d'acide sulfurique ajoutée, — environ 132,5 kg. à 60° B. pour 100 kilogrammes de salpêtre, — était nécessaire pour obtenir aussi du bisulfate. On a obtenu 425 bonbonnes d'acide incolore titrant 40° B. à 48° B., 113 1/2

bonbonnes d'acide incolore titrant 36° B. à 40° B., 129 bonbonnes d'acide incolore titrant 30° B. à 36° B., en outre 53 bonbonnes d'acide jaune de 40° B. à 48° B., 7 1/2 bonbonnes d'acide jaune de 36° B. à 48° B et 103 bonbonnes d'acide jaune de 4° à 22° B., le titre moyen de l'acide était 48° B. Les 53 bonbonnes d'acide coloré et concentré furent obtenues au début de chaque opération, cet acide contenait en moyenne 0,52 % d'acide azoteux ; l'acide coloré dilué provenait des absorbeurs à eau placés après le second réfrigérant et contenait en moyenne seulement 0,10 % de Az^2O^4. La teneur en chlore n'a pas dépassé 0,03 % ; la présence d'acide sulfurique ou d'autres impuretés n'a pu être constatée. Calculé en acide à 36° B. le rendement fut de 71388 kilogrammes dont 52000 kilogrammes, soit presque 73 %, en acide absolument incolore sans acide azoteux, techniquement sans chlore et titrant 40°B à 42° B. Pour obtenir un acide très concentré on entreprit de se servir d'acide sulfurique à 66° B. Avec 1000 kilogrammes de salpêtre à 96 % de nitrate et 2,5 % d'eau et 1000 kilogrammes d'acide sulfurique à 94 % de monohydrate, on obtient de l'acide azotique à 47° B ou 87,5 % $HAzO^3$, en moyenne. Dans la fabrication avec l'acide à 66°, il convient d'en employer un excès pour empêcher la formation de mousse et la production de Az^2O^4 ; il est encore préférable de redistiller sur un feux doux, avec de l'acide sulfurique à 66° B., l'acide azotique obtenu avec de l'acide sulfurique à 60° B. On obtient alors un acide (99 % du rendement théorique en acide azotique à 48°B) qui est absolument sans chlore, acide sulfurique ni résidu solide. Valentiner propose maintenant aussi le procédé suivant pour transformer tous les acides en acide à 48° B. : on distille avec de l'acide sulfurique à 62°. On obtient ainsi en partant de 1000 kilogrammes de salpêtre 715 kilogrammes $HAzO^3$ dont 200 kilogrammes directement à 48° B.

Après trois opérations on réunit tout l'acide de titre inférieur et on le redistille dans la cornue avec de l'acide sulfurique à 66° B. On obtient ainsi de l'acide azotique à 48° B. et de l'acide sulfurique à 60° B. Comme ce dernier est employé pour décomposer le salpêtre, on évite l'emploi d'acide sulfurique uniquement pour la concentration de l'acide azotique. L'auteur n'a pas encore employé ce procédé de Valentiner.

Dans une opération ordinaire avec de l'acide à 60° B. on obtient de l'acide azotique avec une teneur maximum en chlore de 0,03 %. On peut encore abaisser cette teneur en maintenant un peu chauds les deux appareils de condensation placés après le premier réfrigérant et en laissant arriver un peu d'air, par le robinet de vidange, à travers l'acide qui remplit la tourie, avant qu'on laisse rentrer l'air dans tout l'appareil et qu'on procède à la vidange.

V. — *Faibles dépenses d'installation et de fabrication.* — Un appareil de Valentiner consiste en une cornue en fonte placée dans une maçonnerie, un appareil de condensation en grès et une pompe. Voici le coût d'une installation pour la décomposition journalière de deux fois 100 kilogrammes de salpêtre :

Une cornue (Diamètre 2100 mm. hauteur 1700 mm). . . .	M 1300
Appareil de condensation suivant le nombre des laveurs . .	M 1250-1450
Pompe à air	M 2500
	M 5059 à 5250

A cela s'ajoutent les canalisations et la maçonnerie pour environ M. 1000 et les bâtiments ; dans ce but on peut utiliser un hangar ou construction analogue ; du reste comme on n'emploie pas de tour, aucune surélévation du bâtiment n'est nécessaire. L'aménagement d'un mélangeur du système du Dr Platti, revenant à 1000 M. avec tous les accessoires, est très recommandable pour diminuer les frais de fabrication et éliminer les pertes. Cet appareil repose essentiellement sur le principe d'employer le vide existant pour mélanger et élever l'acide ; toutes les vapeurs qui se dégagent doivent ainsi repasser par les appareils de condensation au lieu d'être perdues comme avec un monte-jus. L'installation complète avec bâtiments, réservoir pour l'acide sulfurique, installation pour le déchargement du bisulfate, mélangeurs, en un mot l'usine pour la décomposition journalière de 2000 à 2500 kilogrammes de salpêtre, — soit la décomposition de 600 à 750 tonnes de salpêtre par années de 300 jours — revient à 10000 M. ; l'installation revient encore meilleur marché si l'on installe plusieurs appareils dans le même bâtiment.

On a pris comme base des frais de fabrication ci-dessus la moyenne obtenue durant l'année 1898 dans une fabrique belge.

100 kilogrammes d'acide nitrique à 36° B ont nécessité :

76,22 kg. salpêtre à 96 % $NaAzO^3$ à 18 francs les 100 kg. .	francs 13,72
100,6 kg. acide sulfurique à 60° B à fr. 2,35 les 100 kilogr. .	» 2,26
24,8 kg. de charbon pour le chauffage de la cornue et la pompe à air, à fr. 12,50 les 1000 kilogrammes	» 0,31
Salaire des ouvriers et surveillance	» 0,84
Réparation et entretien	» 0,20
Frais généraux, y compris 15 % d'intérêt et amortissement du capital de première installation ainsi que la licence à Valentiner et Schwarz	» 1,08
Total.	francs 18,41
A soustraire 91,2 kg. bisulfate à 0,70 fr. les 100 kilogrammes.	» 0,64
100 kilogrammes acide à 36° B reviennent à.	» 17,77
Soit	M 14,22

Comme comparaison voici quelques chiffres extraits du « Handbuch der Chemischen Technologie » de Daumer (1895). L'auteur donne, page 333, les résultats suivants de fabriques françaises et allemandes pour 100 kilogrammes d'acide azotique à 36° B.

Consommation	Fabriques allemandes		Fabriques françaises				Trouvé par l'auteur
	I	II	III	IV	V	VI	
$NaAzO^3$	kg. 74,8	76	77,8	72,0	77,1	74,3	73,2
H^2SO^4 60°	kg. 99	98	80	74	71	83,96	100,6
Charbon	kg 47,6	50	50,6	50,6	57,7	36,0	24,8
Salaire des ouvriers	M. 0,74	0,75	fr. 0,92	0,93	1,19	1,72	0,84
Réparations	M. 0,16	0,25	fr. 0,86	0,75		2,55	0,20
Frais généraux	»	»	fr. 0,80	0,80	»	0,92	1,08

En admettant les prix de 16 M. les 100 kilogrammes de salpètre à 96 %, 2 M. les 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. 10 M. les 1000 kilogrammes de charbon, on obtient les prix de revient suivants pour 100 kilogrammes d'acide azotique à 36°B.

I. M. 15.83, II. M. 16.13, V. 15.80, tandis que, pour ces données, l'auteur obtiendrait par le procédé Valentiner un prix de revient de M. 15.29. Pour III, IV et VI (où les données sont peu vraisemblables), on obtient M. 17.17, M. 15.97 et M 18.57, tandis que l'auteur obtiendrait M. 16.15, prix dans lequel est comprise la licence de fabrication. En outre la quantité d'acide sulfurique employée est, dans une certaine mesure, trop considérable et l'appareil mélangeur n'était pas encore en service.

Le prix de revient de l'acide concentré à 48° B. incolore, pur de chlore et d'acides sulfurique et azoteux, peut se calculer comme suit :

1000 kg. d'acide azotique à 43° B à 29,60 francs les 100 kg .	francs	239,60
1000 kg. d'acide sulfurique à 66° B à 3,50 francs les 100 kg.	»	35
160 kg. de charbon à 12,50 fr. les 1000 kg.	»	2
Salaire des ouvriers et surveillance	»	6
Réparations	»	1
	francs	283,60
(Les frais généraux sont compris dans le prix de l'acide à 43°B).		
A soustraire :		
1293 kg. acide sulfurique à 57° B à 2 francs	francs	25,86
66 kg. acide azotique à 36° B à 17,77 francs.	»	11,73
On a donc dépensé	francs	246,01

pour obtenir 707 kilogrammes acide azotique à 48° B. (94 % $NaAzO^3$) ; les 100 kilogrammes d'acide à 48° B. reviennent donc à 34 fr. 80.

V. — *Economie de charbon et réparations minimes.* — On peut déjà voir en examinant les prix de revient ci dessus combien ces deux dépenses sont moins importantes que dans les autres procédés. La consommation de charbon ne dépasse pas 14 kilogrammes de charbon de mauvaise qualité pour 100 kilogrammes de salpêtre décomposé, car on opère à basse température, et la plus grande partie de l'acide a déjà distillé quand on arrive à 100°. C'est seulement à la fin de l'opération qu'il faut élever la température pour liquéfier le bisulfate. L'attaque du grès est très faible. L'acide arrive à 30° ou 40° dans la tourie de condensation et il est presque impossible qu'il se produise une rupture ou une attaque de celle-ci ou du second réfrigérant. Le premier serpentin ne se brise que très rarement, depuis que l'on emploie les serpentins brevetés par la fabrique de grès de Bettenhausen, serpentins qui ne sont pas fixés à leurs supports. L'auteur a déjà effectué des centaines d'opérations avec le même réfrigérant sans aucune espèce de rupture. Pour protéger le réfrigérant on a obtenu de très bons résultats en interposant une tourie entre l'orifice de la cornue et le serpentin. Grâce à la tourie, tout le poids du col de la cornue ne repose plus sur la première spire du réfrigérant, qui, d'autre part, ne subit plus les secousses produites par une distillation trop vive. On empêche encore ainsi, s'il se produit de la mousse dans la cornue, que le bisulfate arrive dans le réfrigérant, le bouche et provoque sa rupture. Le col de la cornue est évidemment exposé à plus d'un accident, mais l'écume ne se produit que très rarement quand la décomposition s'opère avec de l'acide à 60°B, surtout si l'on emploie un excès d'acide, et pas du tout quand on redistille l'acide azotique avec de l'acide sulfurique. Elle peut du reste être facilement évitée par un peu d'attention des ouvriers. Le cylindre d'adduction ainsi que les pièces de jonction en verre doivent être fréquemment changées; on peut apporter cependant une grande amélioration dans ce sens, en remplaçant les cylindres de verre par des cylindres de grès de 130 millimètres sur 150 millimètres, réunis au moyen d'épaisses plaques de verre; ces dernières peuvent être facilement changées pendant la marche de l'opération et sont d'un prix négligeable. Dans les premiers temps où l'on établit la fabrication d'après le procédé Valentiner, on a bien objecté que tout l'appareil avec ses réfrigérants, ses récipients, ses tubes, ses robinets de grès était trop fragile. Cette objection n'est actuellement plus fondée,et les seuls fabricants patentés des appareils de condensation Valentiner, la fabrique d'articles de grès de Bettenhausen, ont donné toute satisfaction dans ce sens. Ainsi, tous les tubes des robinets sont fendus, de sorte qu'en retirant la pièce de fermeture on ne risque pas de les casser. On a donné une plus grande résistance mécanique aux fragments de tube en leur donnant une épaisseur de 10-15 millimètres au lieu de 6 à 7 nécessaires pour résister au vide, de telle sorte qu'ils sont presque indestructibles.

Par l'emploi de serpentins libres on a éliminé une source de déboires continuels. On a aussi obtenu un grand avantage en modifiant les robinets de vidange. Tandis qu'autrefois on scellait le robinet dans

l'orifice de vidange de la tourie au moyen de verre soluble et d'amiante et qu'on y plaçait une lame de fer pour plus de sûreté, l'auteur emploie des robinets qui sont rodés en même temps que l'orifice de la tourie. De cette façon, on éliminera toute fuite, tandis qu'autrefois ces joints perdaient facilement, si les appareils restaient quelque temps sans qu'on y fît le vide.

VII. — *Sécurité au point de vue hygiénique.* — Il n'y a aucune installation de monte-jus, aucun appareil sous pression qui pourrait amener des explosions désagréables. S'il se produil une rupture, — qu'on remarque à peine pendant la marche, — il ne s'échappe ni gaz ni acide, et s'il arrivait un accident trop considérable, il suffit de cesser le chauffage pour arrêter la distillation. Si, en outre, on ouvre le robinet de la tourie de sûreté et qu'on laisse marcher la pompe, on peut, grâce au tirage continuel, mener à bien une manipulation quelconque en marche. Le vide empêche la diffusion dans le local des gaz nuisibles et dangereux ; les ouvriers peuvent travailler dans un air pur, les environs ne sont plus infectés et l'on n'a plus aucune difficulté à obtenir une concession.

On doit aussi parler, après avoir cité tous ces avantages, de différents inconvénients du procédé Valentiner.

On a déjà parlé de la fragilité du matériel de grès et l'on a fait remarquer qu'elle ne doit plus entrer en ligne de compte.

On lui a reproché aussi des frais trop élevés. L'auteur, comme on l'a vu dans les chiffres donnés ci-dessus, ne peut trouver que la fabrication de l'acide azotique par d'autres procédés soit meilleur marché. Même si l'on pouvait produire à un moindre prix l'acide à 36° B, il faut tenir compte de la pureté et de la haute concentration de l'acide obtenu par le procédé Valentiner, de la suppression d'une rectification coûteuse, de l'excellent rendement, etc.

On a aussi pensé qu'il devait y avoir corrosion de l'appareil à décomposition de salpêtre. L'auteur a opéré durant 5 ans d'après le procédé Valentiner et n'a pas remarqué que la cornue fût plus attaquée, ou même aussi attaquée qu'avec les autres procédés. Il est vrai qu'au commencement la maçonnerie qui entoure la cornue n'était pas bien installée. Maintenant on emmure complètement la cornue, de telle sorte qu'elle est entourée de tous côtés par la flamme, même à sa partie supérieure. La cornue se compose de deux ou de trois parties suivant sa contenance ; la partie supérieure est munie d'ouvertures pour le dégagement des gaz, d'un trou d'homme et d'orifices pour les thermomètres et l'introduction de l'acide. Toutes ces ouvertures sont munies de dispositifs protecteurs, de 20 à 30 centimètres de haut, qui ne sont pas exposés à la flamme et qui par conséquent provoquent la condensation des gaz ; ils sont aussi facilement attaqués mais peuvent être remplacés facilement et sans grand frais. De plus, la fabrique de grès de Bettenhausen livre aussi, pour protéger ces parties, des tubes spéciaux de revêtement, qui, d'après les données de l'auteur, suppriment complètement toute attaque de ces parties.

Pendant ces deux dernières années, l'auteur n'a eu à faire aucune réparation à sa cornue par suite d'une attaque de l'acide, et les appareils qu'il emploie maintenant ne présentaient pas trace de corrosion quand on les a examinés occasionnellement. Par contre, on a constaté plusieurs fois auparavant que le fond de la cornue sautait et se fendait complètement. Les réparations étaient difficiles et la cornue devenait inutilisable. La cause de ce fait provenait de la manière dont on construisait précédemment la maçonnerie, la cornue étant inégalement chauffée, et de la forme aplatie du fond. Quand on eut abandonné cette forme et que l'on eut choisi une forme arrondie, on n'a plus eu à se plaindre de ce côté, et l'on n'a pas remarqué les inconvénients que craignaient les inventeurs du procédé Valentiner et Schwarz à Leipsig-Plagwitz (formations de masses solides de bisulfate bouchant le tube de vidange qui est sensiblement plus long).

C'est pour protéger la pompe à air que les fabricants ont eu les plus grandes difficultés. On a déjà exposé combien la condensation et l'absorption de certains gaz, qui se produisent dans l'attaque du salpêtre par l'acide sulfurique, sont difficiles. On doit remarquer à ce sujet qu'on n'active pas l'opération par un chauffage excessif et qu'on doit chauffer juste assez pour que la distillation marche tranquillement et régulièrement. Il est aussi indispensable que les deux serpentins soient bien refroidis. Pour empêcher que les gaz corrosifs n'arrivent à la pompe. Valentiner place maintenant 8 petites touries, au lieu de 6, après le second réfrigérant ; 4 sont vides, 3 pleines d'eau et 1 de lait de chaux. L'auteur a conservé les 6 touries et dirige ensuite le gaz dans un récipient de fonte séparé en deux parties par une cloison horizontale. Les gaz arrivant dans la partie inférieure contenant un lait de chaux, passent ensuite dans la partie supérieure qui renferme de la limaille de fer et se rendent à la pompe. Le piston et le corps de pompe de cette dernière sont en bronze phosphoreux ; on peut en outre alimenter la pompe avec un lait de chaux faible au lieu d'eau, ce lait étant renfermé dans un réservoir de 3 à 4 mètres cubes d'où il est aspiré et où il est refoulé. On protège ainsi les pompes d'une façon absolue, on évite totalement leur détérioration, ainsi que le dégagement de gaz nuisibles par l'orifice de refoulement.

On a aussi reproché, et à juste titre, à ce mode de fabrication, de ne pas fournir directement l'acide de titre moyen et de donner lieu à une rectification du contenu de chaque bonhonne. Ainsi, l'auteur a obtenu pour une charge de 2000 kilogrammes de salpêtre : 80 kilogrammes d'acide à 46°5 B., 166 kilogrammes à 44°9 B., 330 kilogrammes à 44°2 B., 170 kilogrammes à 42°4 B., 322 kilogrammes à 40°1 B., 241 kilogrammes à 41°7 B., 304 kilogrammes à 39° B., 75 kilogrammes à 37°5 B., 86 kilogrammes à 30°4 B., 133 kilogrammes à 27°5 B., 67 kilogrammes à 21° B., et 71 kilogrammes à 15° B.

Il était évidemment très incommode de mélanger ces divers acides pour obtenir un acide de titre déterminé. L'appareil mélangeur du système Platti a remédié à cet inconvénient. Il consiste simplement en un récipient mélangeur d'un hectolitre de capacité environ qu'on réunit directement aux trois touries placées entre le premier et le second serpentin de l'appareil Valentiner. A ce récipient mélangeur sont réunis un ou plusieurs réservoirs élevés où l'on aspire directement l'acide. On peut ainsi, ou bien laisser couler tous les acides ensemble, ou séparer l'acide jaune et l'acide pur, l'acide concentré et l'acide dilué, sans employer pour cela un ouvrier supplémentaire et sans craindre de faire inutilement rentrer de l'air dans les appareils.

Après tout ceci, on doit bien reconnaître qu'on ne peut guère justifier toutes les objections faites à ce procédé. Quand on commence à utiliser ce procédé, il faut nécessairement surveiller attentivement la fabrication pour voir à quelle température et sous quelle pression l'appareil marche le mieux, comment se comportent les appareils d'absorption et de condensation, s'il est nécessaire d'introduire des dispositifs spéciaux pour protéger la pompe, etc. Mais une fois que les ouvriers se sont fait la main, ce qui est rapide, — du reste Valentiner envoie pour 8 ou 15 jours ses propres ouvriers pour exercer le personnel chargé de la fabrication — le procédé est réellement très simple, très sûr et très économique.

Les avantages du procédé sont très importants, l'acide est d'une pureté exceptionnelle, et toute l'installation est livrée d'une façon irréprochable par les usines accréditées par les possesseurs du brevet : Zeitzer Maschinenbauanstalt, Wegelin et Hübner à Halle et Thonwaarenwerk Bettenhausen. On doit aussi ajouter que l'appareil Valentiner est parfaitement approprié pour la dénitrification de mélanges acides, — acides de rebut de toute nitration. On employait jusqu'ici des installations spéciales dans lesquelles le mélange d'acides ruisselait dans des tours de fonte munies d'un revêtement de pierre et remplies d'un matériel d'excellente qualité ; on chauffait à la vapeur ces tours par en bas et l'acide azotique était retenu dans des batteries spéciales de condensation. Le procédé Valentiner supprime toute installation spéciale, tout chauffage à la vapeur, permet d'obtenir de l'acide sulfurique et de l'acide azotique concentrés et de mener l'opération beaucoup plus rapidement. On est même déjà arrivé à des résultats en traitant directement du salpêtre par le mélange d'acides.

Avec tous ces avantages du procédé Valentiner il n'y a pas lieu de s'étonner de la rapide extension qu'il a pris tant en Allemagne qu'à l'étrenger, et l'on ne peut que recommander aux intéressés de visiter la fabrique Valentiner et Schwartz à Leipsig-Plagwitz où la fabrication se fait d'après le brevet, et où, autant que peut le savoir l'auteur, on sera reçu avec empressement.

La concentration de l'acide sulfurique dans des appareils en fer.

Par **M. E. Hartmann.**

(*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 147).

Par suite de la forte hausse du prix du platine, on doit examiner de plus près la question de la concentration de l'acide sulfurique dans des appareils faits en métaux autres que le platine. Néanmoins, le platine est encore employé sur une assez grande échelle, mais les constructeurs ont profondément modifié la forme des appareils ; ces derniers sont, en outre, beaucoup plus légers que ceux antérieurement construits et d'un prix moins élevé. Depuis quelque temps déjà, j'emploie avec grand succès des appareils de concentration en fonte. Qu'il me soit permis de communiquer ici quelques détails que justifie certainement l'importance de la question.

L'acide marquant 54-55° Bé arrive dans un certain nombre de bassines de plomb, où il est concentré à 61° Bé. Il atteint ici une température de 145 à 150° C, et, à cet état, il est dirigé dans une petite bassine en fonte ; là il atteint une température de 180° environ et une force de 63,5-64° Bé. Il est alors amené dans les deux appareils concentrateurs proprement dits, appareils qui sont construits en fonte et disposés en cascade. L'acide qui en sort a une riehesse de 97-98 $^0/_0$ d'acide sulfurique monohydraté. La petite bassine pèse environ 1 200 kilos, les deux appareils concentrateurs proprement dits, y compris les dômes, tuyaux de raccordement, etc., ont un poids de 7 500 kilos, de sorte que tout le système représente un poids de 8 700 kilos de fonte environ. Ces chiffres s'appliquent à un rendement journalier de 5 500 à 6 000 kilogrammes d'acide à 66° Bé, soit 97-98 $^0/_0$ d'acide monohydraté. Le distillat des deux appareils principaux est amené, à l'aide de deux coudes en fonte, dans les appareils réfrigérants. L'acide du premier appareil a une concentration de 35° Bé, celui du second marque 60-62° Bé, et il est clair et pur ; il passe encore une fois par le premier appareil, et l'acide marquant 66° Bé qui en sort n'est pas tout à fait limpide, mais il est transparent et clair.

La petite bassine résiste, d'après ce que j'ai pu observer jusqu'ici, trois à quatre mois ; cela ne constitue certainement pas une long usage, mais, comme je vais le prouver plus loin, cet inconvénient n'entre pas en ligne de compte, vu le poids relativement faible de la bassine, 1 200 kilos seulement. Le premier des appareils concentrateurs proprement dits résiste six à neuf mois, le second peut durer un an, et même au delà. Il va sans dire que la fonte doit être d'une composition spéciale. Elle doit être, autant que possible, dure et exempte d'impuretés ; j'estime aussi que, pour un bon travail, la disposition des concentrateurs doit être telle, qu'ils soient entourés de toutes parts par le feu.

On devra donc employer, en comptant douze mois pour le second concentrateur :

3750	kilogrammes	de fonte pour l'appareil inférieur à 0,25 mark	= marks	937,50
7500	»	pour le premier concentrateur	= »	1835,00
4800	»	pour la concentration préalable	= »	1200,00
		Total	marks	4012,50

Pendant ce laps de temps, le système aura fourni environ 20 000 tonnes d'acide sulfurique à 97-98 $^0/_0$ d'acide monohydraté, de sorte que 1 tonne d'acide à 66° Bé entraine l'usure d'une quantité de fonte valant 2 marks, soit 0,20 mark pour 100 kilos. Il convient d'ajouter encore que la fonte usée, qui évidemment a une certaine valeur et qui représente à peu près la moitié du poids des appareils neufs, n'est pas prise en considération ici.

Selon le manuel de Lunge et d'après mon expérience personnelle, la perte de platine est de 12,9 pfennigs par 100 kilos d'acide à 1,8, c'est-à-dire d'acide ordinaire à 92-93 $^0/_0$; elle est de 1 à 1,5 gr. par

tonne d'acide à 98 %, ce qui représente, au prix actuel de 1 980 marks par kilo, une perte nette de 19 8 à 29,7 pfennigs. Ces calculs montrent que, en fin de compte, l'emploi de fonte, pour la construction d'appareils de concentration de l'acide sulfurique, n'entraîne pas de dépenses plus fortes que l'emploi de platine. Mais il est évident que le capital à placer, dans le premier cas, est tout à fait négligeable, en comparaison de celui que nécessite l'achat d'appareils en platine. Une installation complète, pouvant produire 6 000 kilos d'acide à 97-98 %, revient, y compris tous les appareils accessoires, à 15 000 marks, tandis que la production d'une même quantité d'acide, dans des appareils en platine, nécessite deux chaudières Delplace, qui représentent, y compris les réfrigérants et les condensateurs, environ 50 kilos de platine pur, soit près de 10 000 marks.

Il n'est donc pas douteux que l'emploi d'appareils en fonte mérite une sérieuse attention de la part des fabricants d'acide sulfurique, à moins qu'il ne s'agisse de produire l'acide absolument exempt de fer. Je ferai remarquer, d'autre part, que les combinaisons de fer dissoutes se déposent dans l'acide à 66° et il n'en reste que des traces en solution. C'est ainsi qu'un échantillon d'acide à 66° renfermait 95,4 % H^2SO^4 et seulement 0,015 % Fe^2O^3 ; un autre échantillon, de même origine, contenait 97,1 % H^2SO^4 et 0,010 % Fe^2O^3.

Quelques propriétés de l'ammoniaque liquide

(*American chemical Journal*, 1889, p. 8).

De tous les liquides connus, c'est l'ammoniaque liquide (ou plutôt *liquéfiée*) qui se rapproche le plus de l'eau au point de vue des propriétés dissolvantes. Dans son pouvoir dissolvant vis-à-vis des sels métalliques, l'ammoniaque liquéfiée est inférieure à l'eau, mais supérieure à tous les autres solvants. Elle se rapproche de l'eau dans son pouvoir de dissocier les électrolytes : certains sels sont même meilleurs conducteurs de l'électricité en solution dans l'ammoniaque liquéfiée qu'en solution dans l'eau. Dans beaucoup de composés, l'ammoniaque liquéfiée joue un rôle analogue à celui que joue l'eau dans les sels contenant de l'eau de cristallisation. Sa chaleur de volatilisation, et probablement sa complexité moléculaire, sont supérieures à celles de tous les autres liquides, sauf l'eau.

L'ammoniaque liquide diffère de l'eau en ce qu'elle est incapable de dissoudre les sulfates et les sulfites, les carbonates alcalins, les phosphates, les oxalates, les hydrates alcalino-terreux. Elle dissout, au contraire, plus facilement que l'eau, un grand nombre de substances organiques.

Formation des hypochlorites et des chlorates, par F. Fœrster et F. Jorre (*Journ. für prakt. Chem.*, 1899, p. 53).

Les auteurs décrivent un grand nombre d'expériences faites en vue d'étudier le mécanisme de la formation des chlorates par l'action du chlore sur les alcalis. Les résultats de leurs recherches concordent en général avec ceux de Lunge et Landolt (*J. Soc. Ch. Ind.*, 1885, p. 722) qui ont étudié les conditions de la transformation de l'hypochlorite de chaux en chlorate.

Les équations classiques, qui prétendent représenter l'action du chlore sur la potasse caustique, ne sont pas conformes à la réalité des faits. Lorsqu'on fait passer du chlore dans des solutions d'alcalis, jusqu'à ce qu'elles en contiennent un excès, le chlorate se forme rapidement. L'hypothèse d'après laquelle les chlorates se formeraient plus facilement en faisant passer du chlore dans des solutions concentrées et chaudes est inexacte. L'addition d'un acide à des solutions d'hypochlorite de concentration variable favorise la formation des chlorates ; l'explication de ce fait se trouve dans la théorie de la dissociation électrolytique.

On a également trouvé que, tandis que les solutions d'hypochlorite et d'acide hypochloreux sont stables lorsqu'on les prend isolément, elles réagissent au contraire l'une sur l'autre lorsqu'on les mélange ; la transformation en chlorate est rapide et complète.

En ce qui concerne l'électrolyse des solutions de chlorure de calcium contenant du chlorure de potassium ou de sodium, les auteurs confirment l'observation d'Œttel.
il se sépare à la cathode des croûtes épaisses qui se détachent peu à peu, et il se dégage du chlore libre.

Décomposition des hypochlorites alcalins, par J. Thomsen (*Journ. für prakt. Chem.*, 1899, LIX, p. 244).

L'auteur montre que quelques-uns des résultats récemment obtenus par Fœrster et Jorre concordent avec ceux qu'il a déjà obtenus lui-même [1]. Les solutions aqueuses d'acide hypochloreux ainsi que les solutions d'hypochlorite de soude contenant un excès de soude caustique sont parfaitement stables, tandis que les solutions d'hypochlorite de soude contenant un excès d'acide se décomposent rapidement.

Préparation des nitrites alcalins purs, par E. Divers (*J. Coll. Sci.*, Tokio, Japon).

On fait agir l'acide nitrique sur l'amidon ou l'acide arsénieux ; on règle la température et le degré de l'acide de telle manière que, dans les produits obtenus, l'oxyde nitrique soit en excès sur le peroxyde. On fait passer les gaz dans un flacon vide, où se dépose l'acide nitrique, puis dans une solution concentrée d'hydrate ou de carbonate alcalin pur.

Les nitrites de potassium et de sodium sont légèrement jaunâtres, très solubles dans l'eau, et donnent des solutions alcalines au tournesol. Lorsqu'ils sont exempts de nitrates, leurs solutions peuvent être évaporées à sec sans décomposition. Les deux sels cristallisent anhydres et sont déliquescents. Le nitrite de soude fond à 271°C.

(1) *Thermochem. Untersuch.*, II, p. 123.

CAOUTCHOUC

Contribution à l'analyse du caoutchouc vulcanisé.

Par **M. Carl Otto Weber.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 313).

La méthode que j'ai proposée, il y a quelque temps, (1) pour séparer le caoutchouc d'avec la matière minérale qu'il contient, méthode qui consiste à faire bouillir le caoutchouc finement divisé, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec de la nitrobenzine, a donné dans la pratique des résultats très satisfaisants. Le seul inconvénient qu'offre cette méthode, c'est la difficulté qu'on éprouve quelquefois à éliminer la matière minérale de la solution des produits de décomposition du caoutchouc. Dans la plupart des cas, on peut parer à cet inconvénient en étendant la solution d'une grande quantité d'éther. Si on a affaire à des caoutchoucs africains, les quantités d'éther qu'il faut employer sont relativement très grandes. De plus, le traitement à la nitrobenzine donne lieu à un phénomène que j'ai observé pour la première fois il y a peu de temps.

En analysant une plaque de caoutchouc (*a*) en voie de décomposition visqueuse et une autre plaque (*b*) fabriquée de la même manière, mais de qualité irréprochable, j'ai obtenu les nombres suivants :

	(*a*)		(*b*)	
Extrait huileux	8,35 %		2.82 %	
Caoutchouc	9,85 %		12,73 %	
Matières inorganiques	79,90	63,11 % de matière minérale 16,79 % de charbon	82,34	62,81 % de matière minérale 19,53 % de charbon
Soufre (total)	1,89 %		2,10 %	

La présence de quantités si considérables de charbon ou de substance charbonneuse d'une part, et la teneur incroyablement faible en caoutchouc du produit, d'autre part, ont suscité quelque appréhension au sujet de l'exactitude de cette analyse, et l'examen plus approfondi de celle-ci n'a pu qu'augmenter cette appréhension.

Dans les conditions ordinaires, les nombres représentant l' « extrait huileux » seraient attribués au caoutchouc dont cet extrait provient, vu que, pour le fabricant, l'extrait fait partie intégrante du caoutchouc. Mais, dans les échantillons décomposés, la quantité d'extrait est presque triple de ce qu'elle est dans le caoutchouc normal. Bien que la teneur en extrait varie considérablement avec la nature du caoutchouc, une différence aussi prononcée que celle observée entre les produits (*a*) et (*b*) paraît très invraisemblable. En outre, dans les échantillons décomposés, l'augmentation de la proportion d'extrait a pour corollaire la diminution de la quantité de caoutchouc trouvée, ce qui semble indiquer que l'extrait huileux n'est en majeure partie qu'un produit de décomposition du caoutchouc. L'analyse montre encore que les proportions de charbon marchent de pair avec les proportions de caoutchouc. Tous ces faits tendent à montrer que le charbon trouvé à l'analyse ne préexistait pas dans le produit, mais résultait de l'action de la nitrobenzine bouillante sur le caoutchouc, Il se peut encore que sa formation soit due à l'action de la température élevée à laquelle bout la nitrobenzine.

On a cherché à dissoudre les échantillons en question dans la nitrobenzine à la température de 170 à 190°, mais les essais sont demeurés infructueux. Ou bien la dissolution du caoutchouc était incomplète, ou bien le charbon faisait apparition dans la même proportion que dans l'analyse citée plus haut.

En partant de l'idée que le gonflement préalable du caoutchouc dans le chloroforme pourrait peut-être faciliter sa désagrégation par la nitrobenzine bouillante, j'ai introduit 3 grammes de chaque échantillon dans les flacons à large col qui servaient au traitement par la nitrobenzine, ajouté 3 centimètres cubes de chloroforme à chaque essai, bouché les flacons et abandonné au repos pendant une heure. Au bout de ce temps, il s'est produit un énorme gonflement du caoutchouc. Sans chasser le chloroforme, j'ai ajouté dans chaque flacon 50 centimètres cubes de nitrobenzine, muni les flacons de réfrigérants ascendants et chauffé la nitrobenzine à l'ébullition au bain de paraffine. Au bout d'une heure, l'opération a été interrompue et, après refroidissement, le contenu des flacons a été additionné de 100 centimètres cubes d'éther et filtré. Résultats obtenus :

	(*a*)	(*b*)
Matières inorganiques	63,33 %	63,02 %

Il n'y avait pas trace de charbon. Il semble résulter de cette expérience que le gonflement préalable du caoutchouc par le chloroforme a pour effet d'empêcher totalement la carbonisation. L'action favorable exercée par le chloroforme dans cette voie est hors de doute ; mais il faut également tenir compte du fait que l'addition de chloroforme à la nitrobenzine abaisse considérablement le point d'ébullition de celle-ci. L'expérience directe a montré qu'un mélange dans les proportions indiquées plus haut de chloroforme et de benzine bout a la température de 170 à 180°. C'est à l'action du chloroforme à cette température sur le caoutchouc que j'attribue la désagrégation énergique de celui-ci.

(1) *Chemiker-Zeitung*, 1894, p. 1696.

L'expérience décrite plus haut semblait montrer aussi que la carbonisation du caoutchouc par la nitrobenzine bouillante était principalement due à l'influence de la température élevée, influence secondée peut-être par l'action oxydante de la nitrobenzine. Mais l'analyse exacte des matières inorganiques obtenues dans les deux séries d'analyses a montré où il fallait chercher la véritable cause de la carbonisation du caoutchouc.

Traitement par la nitrobenzine seule	Matières charbonneuses		17,22 %	19,93 %
	Matières minérales	$CaCO^3$	20,78	21,04
		$PbCO^3$, PbO	40,27	41.83
		PbS, $PbSO^4$	2,10	1,00
	Matières minérales		63,15	63,87
Traitement par le mélange de chloroforme et de benzine	Matières charbonneuses		Traces	»
	Matières minérales	$CaCO^3$	21,02	21,11
		$PbCO^3$, PbO	32,22	31,56
		PbO^2	9,97	10,05
		PbS, $PbSO^4$	1,05	0,88
	Matières minérales		64,26	63,60

On remarque que la matière minérale isolée en traitant le caoutchouc par le mélange chloroforme-nitrobenzine, renferme une quantité considérable de peroxyde de plomb, en même temps qu'elle est à peu près complètement exempte de charbon. Par contre, le traitement du caoutchouc par la nitrobenzine seule a fourni une forte proportion de charbon et point de peroxyde de plomb. Il est donc hors de doute qu'à la température de l'ébullition de la nitrobenzine (208°), le peroxyde de plomb contenu dans le caoutchouc attaque celui-ci avec formation de charbon, réaction qui, à la température de l'ébullition du mélange chloroforme-nitrobenzine, n'a évidemment pas lieu. Il est peu probable que le peroxyde de plomb trouvé existe comme tel dans le résidu inorganique.

Il semble plutôt certain qu'il est engendré par le minium, lors du traitement du résidu par l'acide azotique étendu. Le minium est souvent employé dans la fabrication des articles vulcanisés à chaud, surtout si on se sert de caoutchoucs mous. Dans ce cas, le minium exerce une action durcissante, c'est-à-dire faiblement oxydante (?) En calculant en minium le peroxyde de plomb trouvé dans la seconde analyse, la composition du résidu inorganique doit être exprimée par les nombres suivants :

	(a)	(b)
$CaCO^3$	21,02 %	21,11 %
$PbCO^3$, PbO	22,92	22,19
Pb^2O^3	19,27	19,42
PbS, $PbSO^4$	1,05	0,88
	64,26	63,60

Ces nombres montrent que le caoutchouc employé renfermait quantités à peu près égales de carbonate de chaux, de carbonate de plomb et de minium.

Au point de vue purement chimique, la question de savoir quelle est la transformation que subit le caoutchouc sous l'action du traitement par la nitrobenzine seule ou en présence de chloroforme, offre un grand intérêt ; mais, jusqu'à présent, je n'ai pas encore eu l'occasion d'étudier cette question. Comme je l'ai déjà constaté antérieurement, le caoutchouc n'existe plus comme tel dans la solution nitrobenzénique. Il faut donc que le traitement ait eu pour résultat une dégradation de la molécule de caoutchouc.

Or, on sait que, soumis à la distillation sèche, le caoutchouc se transforme presque quantitativement en hémiterpène, dipentène et polyterpènes. On peut donc supposer que le caoutchouc vulcanisé subit une décomposition analogue lorsqu'on le traite par la nitrobenzine bouillante. On pourrait objecter à cela que le caoutchouc non-vulcanisé devient tout au plus visqueux à la température de l'ébullition de la nitrobenzine, sans donner de produits de distillation, tandis que le caoutchouc vulcanisé s'altère à peine à cette température. Mais, toujours est-il que c'est dans le voisinage de 200° que le caoutchouc commence à se décomposer, bien que lentement. Il est encore très probable, étant donnée la nature des produits de décomposition du caoutchouc, que l'isoprène, qui constitue environ 15 % de la portion distillée, n'est pas un produit de décomposition immédiate du caoutchouc et qu'il se forme d'abord des corps à poids moléculaire élevé (polyterpènes ?) qui donnent ensuite naissance au citrène et à l'isoprène. Cette manière de voir semble se confirmer par le fait que j'ai observé fréquemment dans la distillation sèche de différentes sortes de caoutchouc, à savoir que plus la distillation est lente, par conséquent, plus la température est basse, plus le rendement en citrène et isoprène est faible. On obtient les meilleurs résultats en introduisant le caoutchouc par petites portions dans la cornue chauffée au rouge. Je crois pouvoir tirer de ces faits la conclusion que, sous l'influence de la température élevée, le caoutchouc ne se décompose pas en petites molécules, mais donne d'abord naissance à des produits de poids moléculaire élevé. D'autre part, dans le traitement du caoutchouc par la nitrobenzine, c'est-à-dire

à une température relativement basse, le caoutchouc doit fournir des produits à poids moléculaire élevé, peut-être même un seul produit. S'il en était ainsi, on pourrait non seulement doser directement le caoutchouc dans les articles fabriqués, mais encore on ferait ainsi un pas important vers la connaissance de la nature et de la grandeur de la molécule de caoutchouc. Je compte continuer les expériences que j'ai instituées dans cette voie.

Contribution à l'étude analytique du caoutchouc manufacturé.

Communication du laboratoire commercial et industriel de chimie.

Par le Dr **Rob. Henriquès.**

(*Ztschr. fr. ang. chem.*, 1899, p. 802).

Daus le courant des années 1892, 1893 et 1894, j'ai publié les résultats d'une série de recherches entreprises dans le but d'établir des méthodes analytiques applicables à l'étude des caoutchoucs manufacturés (1). Les méthodes que j'ai instituées à cet effet ont en général fait leurs preuves pratiques, non seulement dans mon propre laboratoire, mais aussi entre les mains d'un certain nombre de collègues occupés dans l'industrie. A l'usage, j'ai pu améliorer ou simplifier, depuis, telle ou telle de ces méthodes, et je pense le moment venu de communiquer les résultats acquis depuis mes premières publications.

I. — Dosage du soufre total et des constituants minéraux

La manipulation à laquelle nous nous sommes arrêté est la suivante : Une capsule hémisphérique en porcelaine d'environ 6 centimètres de diamètre et 30 centimètres cubes de contenance est recouverte d'un verre de montre livrant passage à un agitateur en verre. On verse dans la capsule environ un tiers de son volume, soit 10 centimètres cubes, d'acide nitrique pur, concentré, et l'on chauffe doucement au bain-marie. On pèse d'autre part 1 gramme de l'échantillon finement râpé ou divisé aux ciseaux s'il est nécessaire, et l'on porte la substance, par petites portions, dans l'acide. La réaction commence bientôt avec dégagement de vapeurs rutilantes. On l'entretient en ajoutant au fur et à mesure de nouvelles doses de substance que l'on règle de manière à ce que l'attaque reste vive sans devenir tumultueuse. Ceci s'obtient aisément en éloignant la capsule du bain-marie, réchauffant au besoin, ajoutant la substance par portions plus ou moins grandes. Lorsque l'attaque est terminée, on continue à chauffer au bain-marie jusqu'à complète désagrégration. A ce moment il n'y a plus à redouter de projections. On enlève le verre de montre et l'essuie avec un débris de papier à filtrer qu'on laisse tomber dans l'acide et poursuit l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse. On rajoute 20 centimètres cubes environ d'acide, et concentre de nouveau aussi loin que possible de manière à chasser l'excès d'acide.

Il s'agit maintenant de détruire entièrement la substance organique. A cet effet, on met sur l'extrait sirupeux une dose convenable d'un mélange de sel de soude sec (5 parties) et de salpêtre (3 parties) et l'on malaxe à chaud avec l'agitateur pour réduire le tout en une poudre d'apparence sèche. On recouvre avec une couche du mélange sel de soude et salpêtre, dont il faut en tout environ 5 grammes, et laisse encore au bain-marie jusqu'à complet dégagement du gaz carbonique. Pour éviter toute déflagration pouvant amener des pertes de substance, il convient de conduire la calcination très doucement. On porte la capsule sur une flamme très faible, que l'on augmente avec précaution après quelques minutes, après avoir couvert le vase avec une seconde capsule de même dimension formant dôme. Si la combustion devenait à un moment donné trop vive, les projections seraient arrêtées par les parois de ce couvercle et la substance ainsi entraînée serait fondue à part avec une autre dose de mélauge oxydant.

Dans les circonstances ordinaires, la masse noircit peu à peu, des bords au centre, et ne dégage que des empyreumes qui se condensent dans la capsule formant couvercle en taches brunes absolument exemptes de soufre.

Une fois cette première calcination achevée, on peut enlever le couvercle et chauffer jusqu'à fusion que l'on accélèré en remuant avec l'agitateur. L'opération entière de fusion demande une heure à une heure et demie. On réussit facilement, avec un peu d'habitude à éviter les projections par déflagration vive. Comme précautions intéressantes, il convient, en dehors d'une calcination très ménagée au début, d'employer un mélange de sel de soude et de salpêtre très homogène, passé au tannin, fin et de le malaxer bien exactement avec l'extrait nitrique.

Lorsqu'on est arrivé à régler la calcination de façon à éviter les déflagrations vives, la même capsule peut servir à plusieurs opérations.

Après refroidissement, on reprend la fonte par l'eau bouillante et jette sur filtre. Le soufre de l'échantillon se retrouve en totalité dans le liquide filtré à l'état de sulfate et les métaux restent sur filtre sous forme d'oxydes ou de carbonates, en même temps que la silice ; ce n'est que si cette dernière existait en dose considérable dans l'échantillon qu'on en retrouverait une partie dans la liqueur. On acidule celle-ci par HCl, évapore à sec au bain-marie, reprend par HCl concentré, sépare la silice et précipite comme d'habitude le sulfate de baryum.

Les oxydes métalliques sont repris sur le filtre même par l'acide chlorhydrique chaud, qui laisse

---

(1) *Monit. Scient.*, août 1894, p. 617.

insoluble la silice seulement. Dans la liqueur chlorhydrique on détermine et dose les oxydes métalliques par les procédés connus.

Dans le cas où le mercure figurerait parmi les constituants d'un caoutchouc — par exemple sous la forme de cinabre qui se rencontre assez fréquemment dans les caoutchoucs dentaires, il faut doser spécialement ce constituant en attaquant par l'acide nitrique, étendant d'eau, filtrant et précipitant par l'hydrogène sulfuré.

Le cinabre n'est pas un constituant des mélanges de caoutchouc aussi rare qu'on pourrait le supposer. En dehors des mélanges dentaires, on le rencontre dans certain caoutchoucs durcis fins (stabilite) et, en petite quantité, dans beaucoup de caoutchoucs rouges où il est associé à du vermillon, ou du soufre doré d'antimoine, ou même à de l'oxyde de fer dont il relève la couleur.

II. — Dosage du factice dans les caoutchoucs vulcanisés

Le procédé décrit autrefois (1) n'a pas été sensiblement modifié. Bien qu'il soit un peu long, on n'a pas réussi à le rendre plus expéditif sans nuire à son exactitude. La seule modification que nous y avons apportée consiste, au lieu de recevoir le caoutchouc épuisé par la potasse alcoolique sur un filtre taré pour le peser par différence, à recueillir sur un filtre quelconque, d'où la substance se détache avec la plus grande facilité durant l'étuvage. On achève ensuite la dessication à part et pèse directement.

III. — Dosage des huiles non saponifiables dans les mélanges vulcanisés

Les huiles non saponifiables, huiles minérales, de résine, de paraffine se rencontrent souvent dans les caoutchoucs du commerce, non seulement parce que le fabricant en ajoute une certaine proportion à son mélange pour rendre plus aisés le réchauffage et le laminage du caoutchouc, mais encore parce que plusieurs sortes de factices et la plupart des caoutchoucs, dits régénérés on dévulcanisés, en contiennent en quantité notable.

La détermination de ces constituants s'effectue en même temps que celle du factice. Lorsqu'on a traité l'échantillon par la soude alcoolique et pesé le résidu, on reprend celui-ci à plusieurs reprises par l'éther qui dissout facilement et complètement toutes les huiles non saponifiables. On malaxe l'échantillon au mortier avec l'éther et décante simplement — le caoutchouc restant bien aggloméré. On poursuit les extractions aussi longtemps que le solvant se colore encore puis on sèche à nouveau l'échantillon ; la différence de poids est notée comme huile non saponifiable. C'est sur le résidu de cette extraction qu'on effectue le dosage du soufre combiné et la détermination des cendres pour le calcul approché de la teneur en factice.

IV. — Dosage du factice dans des caoutchoucs non vulcanisés

La méthode de dosage du factice, telle que je l'ai décrite autrefois (2), donne des résultats très concordants dans l'analyse des caoutchoucs commerciaux vulcanisés. Elle s'applique également à l'essai des plaques ou feuilles de gomme patentée (feuille sciée ou fausse feuille anglaise) ; mais elle ne peut être appliquée sans modifications aux caoutchoucs crus laminés, c'est à-dire aux mélanges préparés pour la vulcanisation. Même après quatre heures d'ébullition avec la soude alcoolique, le factice n'est pas dissous en totalité, et, en reprenant l'extraction, on observe une nouvelle perte de poids qui ne correspond cependant pas à la totalité du factice contenu dans le mélange. Comme nous savons d'ailleurs que le factice est entièrement soluble dans la soude alcoolique, alors que la substance caoutchouc ne s'y dissout pas du tout, ce résultat ne peut être attribué qu'à des raisons d'ordre mécanique, l'épaisseur des fragments empêchant le factice des couches intérieures d'être atteint par le solvant.

Pour écarter cette cause d'incertitude, j'ai opéré de la manière suivante :

5 grammes de substance ont été mis en contact dans un Erlenmeyer avec 25 centimètres cubes de benzine. On a chauffé pendant une heure, au réfrigérant à reflux, au bain-marie, et laissé en macération durant la nuit. La masse à ce moment est transformée en une sorte de colle épaisse à laquelle onajoute 25 centimètres cubes de liqueur alcoolique de soude normale. On fait bouillir pendant quatre heures avec reflux et, après avoir distillé les solvants, on reprend le résidu par de l'eau bouillante. On presse le tout dans une capsule, décoctionne à plusieurs reprises à l'eau et sépare le coagulum de caoutchouc. Inutile de filtrer, toute la substance étant rassemblée en une masse pâteuse, qu'on malaxe au mortier avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute réaction alcaline.

La preuve que, dans ces conditions, l'extraction du factice est totale, a été fournie par l'analyse du caoutchouc restant, qui ne contenait plus trace de soufre. De plus, une seconde extraction, conduite de la même façon, n'a donné aucune perte de poids supplémentaire. Les résultats fournis par trois analyses concordaient à 1 °/₀ près.

V. — Dosage des huiles non saponifiables dans les caoutchoucs non vulcanisés

Avec les caoutchoucs non vulcanisés, il est impossible d'appliquer le procédé de dosage des substances non saponifiables indiqué au § 3, en raison de la solubilité partielle du caoutchouc lui-même dans l'éther. On emploie, dans ce cas, l'acétone, avec laquelle on fait bouillir le caoutchouc débarrassé de factice et de soufre libre suivant les §§ 2 ou 4. On extrait à l'ébullition jusqu'à ce que le solvant cesse de se colorer. Le caoutchouc reste à l'état de masse pâteuse et collante qu'il est difficile d'amener à dessiccation pour la pesée. Aussi je préfère peser directement les produits dissous. A cet effet, je

(1) *Monit. Scient.*, août 1894, p. 617.
(2) *Loc. cit.*

filtre les extraits acétoniques chauds dans un matras, et, après distillation de l'acétone, je reprends le résidu par un peu d'éther que j'abandonne à l'évaporation spontanée après l'avoir passé sur un petit filtre ; je pèse le résidu séché pendant quelque temps à l'étuve à 100°.

L'acétone dissout peu à froid les substances non-saponifiables qu'on rencontre dans les caoutchoucs ; mais, à l'ébullition, elles les dissout assez pour que l'on puisse sans trop de peine arriver à l'extration totale.

VI. — Dosage de l'acide carbonique

Les carbonates sont très fréquemment employés comme charge dans les caoutchoucs, en particulier la craie et le carbonate de magnésie ; mais on rencontre aussi quelquefois la céruse et le carbonate de zinc (?). Comme on emploie d'ailleurs très souvent les oxydes correspondant à ces carbonates, il peut être intéressant, dans certains cas, de doser exactement l'acide carbonique. On se sert à cet effet de l'appareil de Geissler en suivant les prescriptions de la chimie analytique de Fresenius. Il est essentiel que le caoutchouc analysé soit amené à un degré de finesse extrême. De plus, comme les caoutchoucs vulcanisés peuvent contenir des sulfures, soit qu'on les ait ajoutés au mélange (lithopone), soit qu'ils aient pris naissance durant la vulcanisation par l'action du soufre sur les oxydes métalliques, il faut éviter que le gaz carbonique qui se dégage entraîne plus ou moins d'hydrogène sulfuré.

A cette fin, il suffit de remplacer l'eau, dont on charge l'appareil, par une solution étendue de sulfate de cuivre. Le gaz carbouique qui s'échappe est alors complètement exempt d'hydrogène sulfuré.

Ce procédé ne donne que de mauvais résultats lorsqu'on l'applique à l'essai d'un caoutchouc non vulcanisé. Dans ce cas, quelle que soit la finesse des fragments de l'échantillon, l'acide chlorhydrique n'atteint pas tout le carbonate protégé par la gomme ; l'attaque reste très superficielle. Il faut alors recourir à l'extraction préalable de l'échantillon par la nitrobenzine, comme l'a proposé O. Weber (voir l'article de O. Weber ci-dessus.

On opère sur quelques grammes de substance qu'on fait bouillir avec de la nitrobenzine ; on lave à la benzine, recueille sur filtre, sèche, pèse et emploie une partie aliquote au dosage de l'acide carbonique. L'attaque de la substance devenue pulvérulente est très rapide.

Je remarquerai à cette occasion qu'il ne m'a pas été possible, dans beaucoup de cas, d'obtenir de bonnes analyses de caoutchoucs en suivant la méthode indiquée par Weber, soit dans sa forme originale, soit avec les perfectionnements qu'il y a apportés depuis. Le caoutchouc non vulcanisé ou peu vulcanisé se dissout bien à la vérité dans la nitrobenzine bouillante ; mais si l'on a affaire à du caoutchouc durci ou très chargé, on n'arrive que difficilement à dissoudre la totalité de la gomme, et la filtration des poudres offre d'insurmontables difficultés.

Régénération du caoutchouc, par Max Zingler (*J. Soc. Ch. Ind.*, 1899, p. 844).

Le caoutchouc oxydé, ou « mort », est lavé, puis découpé en feuilles, et immergé pendant quelques jours dans l'une des solutions suivantes, les proportions étant indiquées pour 100 parties de caoutchouc :

Solution I

Eau	300-400 parties	Acide tannique	7,5 parties
Emétique	2,5 »	Sulfite de soude	2,5 »

Solution II

Eau	300-400 parties	Acide tannique	7,5 parties
Sulfite de chaux	5 »	Sulfite de soude	2,5 »

Solution III

Eau	300-400 parties	Acide tannique	7.5 parties
Emétique	2,5 »	Sulfite de soude	2,5 »
Sulfite de chaux.	2,5 »		

On retire ensuite le caoutchouc, on le sèche dans un courant d'air ou au moyen d'un hydro-extracteur. On constate alors qu'il n'absorbe plus l'humidité, et que sa résistance à l'extension est beaucoup plus grande.

Trois nouveaux substituts du caoutchouc, par D. Hooper (*Pharm. Journ.*, LXIII, p. 94).

Banian rubber. — Extrait du *Ficus bengalensis.* Cette substance est d'un blanc sale, présente une odeur désagréable, et se dissout, sans gonfler préalablement, dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle contient 62,25 °/₀ de résine et 19,82 °/₀ seulement de caoutchouc. On ne saurait donc l'employer seule comme substitut du caoutchouc. Mais il paraît qu'on la mélange fréquemment à la gomme d'Assam, extraite du *Ficus elastica.*

Madar rubber. — Extrait du *Calotropis gigantea et du Calotropis procera.* Il contient 16,9 °/₀ de caoutchouc.

Excœcaria rubber. — Extrait de l'*Excœcaria agallocha.* C'est une substance laiteuse, qui provoque l'irritation de la peau, et qui durcit à l'air. Elle ne renferme pas de caoutchouc proprement dit, mais est très riche en matières albuminoïdes. Elle ne sert également qu'à falsifier le caoutchouc véritable.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 septembre. — Observations de la comète Swift (1899, *a*) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux. Note de MM. C. Rayet et Féraud.

— Observations de la planète EP (J. Mascart 1899, août 26), faites à l'observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé, par M. Chofardet. Note de M. Gruey.

— Observations des Pérséides faites à Athènes. Note de M. Eginitis.

— Sur les surfaces du quatrième degré qui admettent une intégrale de différentielle totale de première espèce. Note de M. A. Berry.

— Sur la solidification de l'hydrogène. Note de M. Dewar.

Dans une note précédente, l'auteur a annoncé qu'il était parvenu à solidifier l'hydrogène. Le procédé est basé sur la vaporisation de l'hydrogène liquide dans le vide. La densité à l'état solide n'a pu être déterminée, mais on a pu déterminer la densité fluide maximum, elle a été trouvée égale à 0,086, le liquide, à son point d'ébullition, ayant la densité de 0,07. L'hydrogène fond lorsque la pression de la vapeur saturée atteint environ 55 millimètres. La température moyenne de ce solide fut trouvée être 16° absolus pour une pression de 35 millimètres. Toutes les tentatives faites pour obtenir un thermomètre de résistance électrique exact pour des observations à température aussi basse n'ont abouti qu'à des échecs. Cependant, le point d'ébullition étant de 21° absolus à 760 millimètres et de 16° absolus à 35 millimètres permet de calculer pour une pression de 55 millimètres le point de fusion, qui a été trouvé être 16°,7 absolus. La limite pratique de température obtenue par l'évaporation de l'hydrogène solide est de 14-15° absolus.

La température critique de l'hydrogène étant 30° à 32° absolus, le point de fusion est représenté par un nombre qui est moitié environ de celui qui correspond à la température critique. Une observation semblable peut être faite pour le point de fusion et la température critique de l'azote. L'auteur conclut de cela que l'hydrogène ne peut être considéré comme métal.

— Sur le mode de croissance en spirale des appendices en voie de régénération chez les Arthropodes. Note de M. E Bordage.

M. Brach soumet à l'Académie un procédé de protection pour les trains de chemin de fer en marche.

Séance du 11 septembre. — Sur une nouvelle forme des équations de la Dynamique. Note de M. Appell.

— M. Th. Descamps soumet au jugement de l'Académie un Mémoire « Sur la maladie du Rot-brun et du Black-rot ».

— Les Perséides, en 1899. Note de M. C. Flammarion.

Cette note, qui est accompagnée d'une figure représentant les trajectoires des Perséides, contient les observations faites sur ces dernières à l'observatoire de Juvisy par MM. Antomadi et Mathieu pendant les nuits des 11, 12 et 13 août. Il résulte de l'examen des données fournies par l'observation que le maximum de l'averse a eu lieu dans la seconde moitié de la nuit du 11, vers deux heures du matin, lorsque la moyenne horaire s'est élevée à 36. La comparaison de la position du radiant dans les quatre nuits accuse un léger déplacement vers l'est.

— M. Bouquet de la Grye fait remarquer que les Perséides constituent des signaux presque instantanés, se passant à des hauteurs telles qu'elles sont visibles d'un horizon d'un millier de kilomètres. Dans ces conditions, il pense qu'elles pourraient servir aux géodésiens à déterminer les différences de longitudes, dans les régions dépourvues de télégraphe.

— Sur quelques dépendances géométriques entre deux systèmes de points définis par des équations algébriques. Note de M. Mangeot.

Séance du 18 septembre. — Variations de volume des mortiers de ciment de Portland, résultant de la prise et de l'état hygrométrique. Note de M. Considère.

De 1886 à 1889, les variations de volume des mortiers ont été l'objet d'expériences précises, faites à l'Ecole des Ponts et Chaussées et prolongées pendant trois ans. D'autre part, dans leur Traité qui vient de paraître en Allemagne, MM. F. W. Busing et C. Schuman ont fait connaître les résultats des recherches de MM. Meier et Schuman à ce sujet. Mais il ne semble pas qu'on ait étudié les effets que produisent ces variations de volume dans les maçonneries armées, où elles sont contrariées par des pièces métalliques et où elles développent des forces intérieures. Les essais consignés dans la présente note sont relatifs aux ciments armés comparés aux mêmes ciments non armés. Les uns ont été conservés dans l'eau douce, les autres ont été laissés dans l'air.

Prismes conservés dans l'eau. — On a fabriqué et immergé quatre prismes ayant une section de 60 × 25 millimètres et une longueur de 600 millimètres. Deux de ces prismes étaient en pâte de ciment pur, les deux autres en mortier dosé à 600 kilogrammes de ciment par mètre cube de sable siliceux. Un prisme de chaque nature était armé, suivant son axe, d'un fer rond de 10,20 mm. de diamètre ; l'autre n'était pas armé. Ces prismes se sont allongés suivant une loi très régulière avec une vitesse qui diminuait chaque jour. Bien que les résultats trouvés ne se rapportent qu'à un laps de temps de sept semaines seulement, on peut dire cependant que, en moyenne, l'allongement du mortier de ciment pur non armé, conservé dans l'eau douce, atteint 0,5 mm. en moins d'un mois, 1 millimètre en moins d'un an et paraît tendre vers la valeur 1,5 mm. à 2 millimètres qu'il atteint au bout de deux ou

trois ans. Les dilatations des mortiers dosés à 600 kilogrammes paraissent être environ trois fois moindres que celles du ciment pur. Un essai fait sur un ciment armé après soixante-trois jours de prise a montré que les armatures métalliques prennent dans les maçonneries immergées une part des tensions beaucoup plus grande qu'on ne le supposait, faute de tenir compte de la dilatation du ciment.

Prismes conservés dans l'air. — Au lieu de se dilater comme dans l'eau, les ciments et mortiers se contractent dans l'air, mais, en suivant une loi moins régulière. Or, d'après l'expérience, le ciment pur et non armé qu'on conserve dans l'air subit en quelques heures une contraction voisine de 0,5 mm. et cette contraction a la même valeur que la dilatation du ciment dans l'eau. Les ciments armés se contractent suivant une loi continue et régulière et ils diffèrent, par suite, à cet égard, des ciments non armés. Enfin, la tension intérieure développée dans un prisme de mortier, par l'action d'armatures métalliques de section suffisante, est, à chaque phase de la prise, voisine de la résistance à la rupture par traction, que possède, au même âge, un mortier identique essayé sans armature. Cela explique que le raccourcissement des prismes armés augmente régulièrement. La contraction du fer et, par suite, la tension du ciment qui l'a produite n'ont progressé notablement que pendant vingt-huit jours. L'arrêt de la progression a coïncidé avec l'apparition de fissures transversales dans le prisme formé de mortier de ciment pur.

— M. le maire de Nuits-Saint-Georges invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du monument élevé à la mémoire de Félix Tisserand, qui aura lieu le 15 octobre prochain.

— Sur un développement d'une fonction holomorphe à l'intérieur d'un contour en une série de polynômes. Note de M. Renoux.

— Sur diverses expériences destinées à confirmer l'hypothèse d'Ampère, relative à la direction de l'action élémentaire magnétique. Note de M. de Nikolaiève.

— Sur les poteries égyptiennes. Note de M. Le Chatelier.

Les statuettes funéraires de l'ancienne Egypte, avec leur pâte sableuse souvent très friable, et leur éclatante couverte bleue ont depuis longtemps attiré l'attention des céramistes. D'après Salvetat ces figurines étaient faites en sculptant dans des grès naturels encore tendres par suite de la conservation de leur eau de carrière. La composition de la couverte serait un vert bleu correspondant à la formule

$$2,3\ SiO^2\ (0,58\ Na^2O\ 0,15\ CaO\ 0,27\ CuO).$$

Comparant la composition chimique des figurines et du grès naturel, et d'autre part la constitution microscopique de ces deux produits, M. le Chatelier en déduit la non-identité, et par conséquent repousse la théorie de Salvetat. En outre, la composition donnée par Salvetat donne une couverte vitreuse qui, suivant l'épaisseur, varie du bleu très pâle au bleu presque noir. La caractéristique des couvertes égyptiennes est, au contraire, de présenter, malgré des variations inévitables d'épaisseur, une uniformité absolue de ton. On arriverait, suivant M. Le Chatelier, à une couverte semblable à celle des figurines, avec un mélange à poids égaux de sable quartzeux et d'un verre bleu, broyés très fins tous les deux, le verre ayant la composition

$$4\ SiO^2\ 0,33\ CuO,\ 0,67\ Na^2O.$$

Cette couverte cuite à 1000° est complètement mate. On la glace en la badigeonnant avec une solution de carbonate de sodium et chauffant quelques instants au point de fusion de ce sel, soit 800° C. La pâte de la figurine est composée de 95 de sable broyé, 5 parties d'argile ; la couverte, de 20 parties de sable broyé et 80 parties de verre bleu. La proportion de sable est trop faible pour donner l'uniformité absolue de la nuance ; elle a été adoptée pour faciliter le glaçage.

Séance du 25 septembre. — Etudes sur le triméthylène. Note de M. Berthelot.

Le triméthylène et le propylène fournissent l'exemple rare de deux isomères gazeux à la température ordinaire : leur condensation et leurs réactions chimiques sont semblables ; mais la chaleur de formation à partir des éléments est fort inégale ainsi que la chaleur dégagée par la combinaison de ces deux gaz tant avec le brome qu'avec l'acide sulfurique, ces trois inégalités, de signe contraire avec la première, ayant pour effet de ramener les dérivés isomériques de même fonction à des chaleurs de formation par des éléments presque identiques. M. Berthelot a traduit ces phénomènes et caractérisé la relation thermique qui existe entre le propylène et le triméthylène en les regardant comme représentant un genre nouveau d'isomérie, l'*isomérie dynamique*. On voit par là quel intérêt présente l'étude de ces deux carbures d'hydrogène ; leur différence apparente, la plus saillante à première vue, est celle de la vitesse avec laquelle ils entrent en combinaison, cette vitesse étant notablement moindre pour le triméthylène que pour le propylène, malgré la relation contraire entre les quantités de chaleurs dégagées ; mais en général, il n'existe aucun rapport nécessaire entre la chaleur dégagée et la vitesse de combinaison. Au contraire, on peut dire que la transformation du triméthylène en propylène devant être accomplie avec dégagement de chaleur, est possible directement, tandis que la transformation inverse ne le sera que par quelque cycle de réactions comportant une absorption d'énergie. Or, il résulte de la présente étude que le triméthylène est moins stable que le propylène, et qu'il se transforme en son isomère, soit par la chaleur, soit par les agents dits de contact, soit même (plus ou moins partiellement) par l'influence des réactifs employés pour le régénérer de son bromure. Ce sont là des résultats que les données thermochimiques permettaient de prévoir.

— Sur le Néomylodon. Note de M. Albert Gaudry.

Les débris de cet animal ont été trouvés dans une caverne la *Cueva Eberhardt* à 51°,35 de latitude sud, près d'Ultima Esperanza, sur la terre de Magellan. Parmi ces débris se trouve une peau consolidée par de nombreux ossicules et couverte en-dessous de poils bruns de 4 à 5 centimètres de longueur. M. Ameghino, l'habile explorateur de la Patagonie, la signala sous le nom de *Néomylodon*. D'après

M. Haubthal, l'animal de la Cueva Eberhardt ne serait pas un genre inconnu ; c'est le Glossotherium, sous le genre de Mylodon représenté par plusieurs espèces fossiles dans le terrain pompéien. Cependant, la présence de crottins, de paille menu hachée à l'état frais, de cornes, d'ongles intacts, d'os encore garnis de muscles desséchés et qui ne happent pas à la langue, est inexplicable si le néomylodon n'a pas été enfoui à la Cueva Eberhardt à une époque peu reculée. Il n'y a pas de motifs pour rejeter la croyance de M. Ameghino qu'on pourra le trouver à l'état vivant.

— MM. Breuillot et Thomas adressent une note relative à un aérostat dirigeable.

— M. Larroque adresse une Note « Sur le mécanisme de l'audition des sons ».

— M. Aug. Coret adresse une Note relative à un appareil destiné à mesurer l'inclinaison d'un navire produite par le roulis.

— M. Mascart rend compte à l'Académie de la cérémonie organisée à Côme pour fêter le centenaire de la découverte de la pile par Volta.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner, 0,16 m.) pendant le premier trimestre 1899, par M. J. Guillaume.

— Sur la comparaison des heures obtenues, pour les contacts d'éclipses partielles du soleil, par l'observation directe et les mesures de longueur de corde commune.

— Sur les points fixes de transformation. Note de M. Le Chatelier.

— Sur la variation diurne de l'électricité atmosphérique. Note de M. A. B. Chauveau.

1° Une influence du sol, maximum pendant l'été, et dont le facteur principal, suivant les idées de Peltier, est peut-être la vapeur d'eau, intervient comme cause perturbatrice dans l'allure de la variation diurne ;

2° La loi véritable de cette variation, celle dont toute théorie, pour être acceptable, doit rendre compte, se traduit par une oscillation simple, avec un maximum de jour et un maximum de nuit (d'ailleurs remarquablement constant) entre quatre et cinq heures du matin.

— Sur un mode particulier de protection des appendices en voie de régénération après sections artificielles chez les insectes. Note de M. Edmond Bordage.

— Sur les organes céphaliques latéraux des gloméris. Note de M. de Zograf.

— Sur quelques phénomènes de désagrégation cellulaire. Note de M. Vital Boulet.

Les faits principaux relatés dans cette note sont les suivants : Il y a d'abord accroissement considérable de la tension osmotique accompagnée de modifications importantes dans le contenu de l'hydroleucite et la structure du protoplasma lorsqu'on laisse une feuille d'Elodée, détachée de sa tige, à l'état de vie manifeste, et abandonnée dans l'eau où vivait la plante. En même temps et parallèlement à l'accroissement de la tension osmotique, il apparaît dans l'hydroleucite de nombreux éléments bacillaires doués de mouvements browniens et qui semblent être de l'oxalate de chaux (?). Le protoplasma subit corrélativement des modifications importantes ; il se vacualise abondamment à mesure que la tension osmotique croît. Observé à un grossissement suffisant il apparaît formé, dans les cellules intactes, d'une partie fluide et hyaline dans laquelle se meuvent rapidement et en tous sens des granules très nets mais de dimensions non mesurables ; le phénomène est particulièrement visible dans les tractus protoplasmiques déliés, décrits par quelques auteurs, et qui rattachent le protoplasma à la membrane cellulosique lors de la plasmolyse. Ces tractus prennent alors une structure granulaire très nette. Le protoplasma lui-même, et en particulier sa couche externe, paraît subir la même dégénérescence, si bien que, dès les tonicités moyennes, l'hydroleucite, isolée par plasmolyse, n'est plus étroitement enserrée par la masse protoplasmique qui remplit le reste de la cellule et qui ne subit que peu ou pas de contraction sous l'action des solutions plasmolysantes.

— Sur la formation des canaux sécréteurs dans les graines de quelques guttifères. Note de M. Edouard Hœckell.

Séance du 2 octobre. — M. le Maire de Chantilly informe l'Académie que l'inauguration de la statue élevée au duc d'Aumale aura lieu le dimanche 15 octobre.

— M. le Ministre de la guerre invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole polytechnique.

— Orbite du bolide du 24 mai 1899. Note de M. J. Comas Sola.

— Sur l'identité de solution de certains problèmes d'élasticité et d'hydrodynamique. Note de M. Poisson.

— Sur deux chlorobromures de tungstène. Note de M. Defacqz.

En faisant réagir l'acide bromhydrique liquide sur l'hexabromure de tungstène en tube scellé vers 70°, on obtient deux chlorobromures, l'un, le plus stable, qui se forme vers 70° : c'est l'hexachlorotrihexabromure $TuCl^6,3TuBr^6$; l'autre s'obtient vers 15°, il a pour formule $TuCl^6,TuBr^6$: c'est l'hexachlorobromure ; ces deux composés sont les premiers chlorobromures de tungstène connus.

— Sur l'hypophosphite de cuivre et sa décomposition par le palladium précipité. Note de M. Engel.

L'hypophosphite de cuivre a été préparé en précipitant une solution de sulfate de cuivre par une solution d'hypophosphite de baryum en proportions moléculaires. Il est essentiel de ne laisser dans la liqueur aucun excès d'hypophosphite de baryum, mais plutôt une trace de sulfate de cuivre. La solution peut être amenée à contenir 10 % de sel, alors on ajoute un grand excès d'alcool fort qui précipite l'hypophosphite à l'état cristallin. Ce corps est d'un blanc éclatant ; il est anhydre et répond à la formule $(PhO^2H^2)^2Cu$. Il peut être conservé pendant plusieurs jours sans s'altérer. Sa solution étendue peut être portée à l'ébullition sans se décomposer. Ce n'est que lorsque la proportion de sel est de 70 % que la décomposition a lieu vers 60°. A l'état sec, l'hypophosphite se décompose à 90° C. avec explosion en dégageant de l'hydrogène phosphoré.

Le palladium précipité par l'acide hypophosphoreux décompose à froid l'hypophosphite de cuivre. La réaction, qui est quantitative, se produit d'après l'équation :

$$(PhO^2H^2)^2Cu + 2\,H^2O = Cu + 2\,PhO^3H^3 + H^4.$$

Sous l'influence de la chaleur, l'hypophosphite de cuivre se décompose; cette décomposition a lieu en deux phases : dans la première, le cuivre se précipite et il se dégage une quantité d'hydrogène égale à la moitié de celle dégagée par le palladium.

$$(PHO^2H^2)^2Cu + H^2O = Cu + H^2O + PhO^3H^2 + PhO^2H^3.$$

Dans la seconde phase, le cuivre précipité détermine lentement, vers 100°, l'oxydation de l'acide hypophosphoreux.

— Aldéhydes salicylique, paraoxybenzoïque et salicylhydramide. Note de MM. Delépine et Rivals.

Aldéhyde salicylique :

Chaleur de formation par les éléments	+ 70,5 cal.
Chaleur d'oxydation (transformation en acide)	+ 68,3 cal.

Aldéhyde paraoxybenzoïque :

Chaleur de formation par les éléments	+ 73,8 cal.
Chaleur d'oxydation (transformation en acide)	+ 67,4 cal.

Salicylhydramide :

Chaleur de formation	+ 72,4 cal.

— Sur un monstre double sternopage, en voie de formation, observé sur un blastoderme d'œuf de poule. Note de MM. Bonmariage et Petrucci.

— Complément d'observation sur le terrain caillouteux des Préalpes vaudoises. Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur un voyage aérien de longue durée, de Paris à la Méditerranée, exécuté les 16 et 17 septembre derniers. Note de M. G. Hermite.

— Ecarts barométriques sur le méridien du Soleil aux jours successifs de la révolution tropique de la Lune. Note de M. A. Poincaré.

— M. Sichart adresse une note relative au calendrier perpétuel.

— M. Granboulan adresse une note sur un système de propulsion des navires à vapeur.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 13 septembre 1899.

Le secrétaire fait part de la mort de M. Jules Meyer et exprime, au nom du comité, à Mme Jules Meyer ainsi qu'à toute sa famille les regrets que ce douloureux événement inspire à tous ses collègues.

M. Jules Meyer débuta, en 1861, dans la maison Steinbach-Kœchlin; il y fut, pendant de longues années, le collaborateur de Camille Kœchlin et y établit plusieurs fabrications nouvelles.

Entré, à Wesserling, dans la maison Gros, Roman, Marozeau, il y dirigea la partie technique jusqu'en 1886.

Il prit part, jusqu'à sa mort, à la direction de la maison Emile Zundel, à Moscou, dont il fut l'un des chefs.

Enluminage du grenat d'α-naphtylamine. — M. Ferd. Oswald décrit dans une note un procédé dont il se servait couramment en Angleterre pour produire des réserves blanches ou colorées sur tissu destiné à être plaqué en β-naphtolate de sodium. Les couleurs réserves contiennent un acide organique et un corps gras, la paraffine, pour empêcher le β-naphtolate de sodium de pénétrer le tissu. Ce procédé rendant la préparation en β-naphtol, et le développement du grenat indépendants de l'enluminage, permet une fabrication rapide, évite par ce fait le jaunissement des pièces imprégnées par une trop longue exposition avant l'impression du diazo et supprime l'enlevage au sel d'étain aveé ses inconvénients.

Le comité demande l'impression de cette note au Bulletin.

Colorants rouges et violets. — Dans le pli cacheté N° 578 du 3 avril 1889, M. Alfred Abt décrit la formation de colorants rouges violets par réaction du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la fluorescéine et dérivés, en solution d'acide acétique glacial au bain-marie.

Le comité décide la publication de ce pli au Bulletin après en avoir informé au préalable l'auteur.

Sels doubles d'antimoine pour remplacer l'émétique. — Dans le pli cacheté N° 583 du 3 juin 1889, MM. Carl Otto Finckh, G. Silber, de Stuttgart, et Th. Mayer de Feuerbach décrivent la préparation de sels doubles d'antimoine contenant du fluorure et chlorure d'antimoine à côté de chlorure ou sulfate de potassium ou de sodium. Ces sels se dissolvent parfaitement dans l'eau et sont préconisés comme substitut d'émétique. — Renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Rouge turc. — Deux plis cachetés, l'un N° 213 du 9 juin 1875 et l'autre N° 281 du 12 février 1879, déposés par M. Horace Kœchlin, traitent de procédés rapides pour la teinture en rouge turc; le second pli mentionne une addition d'oxyde d'étain au bain de teinture et qui permet de supprimer l'avivage. — Le comité demande l'impression de ces deux plis au Bulletin.

Blanchiment. — Les plis cachetés N° 374, du 21 mai 1883, N° 483 du 26 janvier 1887 et N° 566, du 28 décembre 1888, déposés par M. Horace Kœchlin, contiennent plusieurs procédés de blanchiment du

coton N° 374 par vaporisage, N° 489 au sulfite de chaux et N° 566 à l'eau oxygénée. — Le comité demande l'impression de ces plis au Bulletin.

Teinture de colorants azoïques. — Dans le pli cacheté N° 576, du 11 mars 1889, déposé par M. Horace Kœchlin, l'auteur décrit l'application sur coton d'un mordant d'alumine, magnésie et zinc qui permet de fixer par teinture les colorants azoïques sur coton, tels que les ponceaux, bordeaux, orangés, etc. — Ces observations ont été le point de départ d'un travail publié au Bulletin (1882, LII, p. 266).

Colorants dits indamines et indophénols. — Dans les plis cachetés du 29 mars 1881 et 6 mai 1881. M. Horace Kœchlin décrit la nouvelle réaction de la nitrosodiméthylamine et diméthylparaphénylènediamine sur les amines et phénols ; cette réaction donna lieu à un brevet (DRP 15915 Kœchlin et Witt) ; le colorant important de la série, produit par l'action de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'α-naphtol est l'indophénol. Le contenu de ces plis étant suffisamment connu, le comité en décide le classement aux archives.

Plis cachetés déposés par MM. Thierry-Mieg et Cie.

Pli du 20 mars 1858. — Impression : Perfectionnement dans l'impression à la main des châles ; impression des fonds avec rouleau gravé.

Pli du 6 *avril* 1858. — Lavage et séchage continu de la marchandise.

Pli du 25 *mai* 1859. — Impression à la planche ; perfectionnements introduits dans les châssis et dans la construction des tables.

Pli du 27 *novembre* 1860. — Organisation continue pour toutes les opérations de teinture. Blanchiment sans exposition sur pré (chlorage à la vapeur). Vaporisage continu pour couleurs albumine vingt secondes, pour les bleus vapeur vingt minutes. Laques de garance rose et violet.

Pli du 29 *juillet* 1863. — Gravure sur bois, perfectionnements dans la manière de brûler les cachets.

Pli déposé en 1876. — Fabrications pratiquées en 1876 dans la maison Thierry-Mieg. Dépôt spécial conformément à la décision du comité de chimie après l'Exposition de 1876.

Plis nos 247 et 248 du 9 mai 1877. — Meuble rouleau bon teint. — Meuble rouleau faux teint.

Pli du 16 *novembre* 1882. — Perfectionnement à la gravure sur bois.

Pli du 30 *avril* 1884. — Blanchiment de la laine au bisulfite de soude.

La plupart des procédés mentionnés dans ces plis étant très anciens et hors d'usage, le comité prie MM. Oscar Scheurer et Ch. Weiss d'examiner ces communications sous le rapport de la nouveauté qu'elles présentaient à l'époque de leur dépôt, et remet à une prochaine séance une décision sur leur publication dans le Bulletin.

NÉCROLOGIE

Auguste Leonhardt.

Auguste Leonhardt s'est éteint le 16 août à Medenbach, près de Wiesbaden. Né le 20 mai 1827 à Schmiegel, province de Posnanie, Leonhardt, après avoir fréquenté l'école de sa ville natale, est entré, comme apprenti, dans l'établissement d'un teinturier d'indigo qui s'occupait aussi de l'impression. Après y avoir travaillé quelque temps, il quitte son pays natal, pour occuper différentes places de teinturier d'indigo. Mais cette position ne le satisfait guère, et il prend la résolution de compléter ses connaissances pratiques par des études théoriques approfondies. Malheureusement, ses parents ne partagent pas sa manière de voir, mais finalement il les convainc et vient à l'école industrielle de Francfort-sur-l'Oder, où il passe un bon examen. Ce succès le fait rentrer en grâce auprès de ses parents, dont l'aide matérielle lui permet alors d'aller à Berlin, pour y suivre les cours d'une école industrielle supérieure. Il y fait de brillantes études et acquiert des connaissances chimiques et techniques approfondies, ce qui lui permet d'être engagé bientôt, en qualité de chimiste et de coloriste, par la maison Breslauer, Meyer et C°, de Berlin. Il y reste un grand nombre d'années et se marie entre temps.

La mort lui enlève son épouse et il quitte sa place, pour se rendre en Angleterre, où l'industrie des couleurs d'aniline venait alors d'être créée. Après y avoir séjourné pendant assez longtemps, il revient en Allemagne et entre dans la fabrique de produits chimiques de Jordan, à Berlin (actuellement Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation). Il y travaille plusieurs années et s'occupe tout particulièrement et continuellement de la fabrication de couleurs d'aniline, et notamment de la fabrication de la fuchsine, qui est, en quelque sorte, sa création. Après s'être remarié, il revient en Angleterre, où il travaille quelques années dans la fabrique de Rob. Dale et C°, en collaboration avec ses amis Caro et Martius, avec l'aide desquels il transplante plus tard l'industrie des couleurs d'aniline d'Angleterre en Allemagne. De retour dans son pays natal, il utilise son procédé de fabrication de la fuchsine d'abord chez Kalle et Cie, ensuite à Hœchst, et s'associe, en 1869, avec les propriétaires de la maison Cassella et Cie, pour établir une fabrique de couleurs d'aniline à Francfort-sur-le-Mein, sous la raison sociale Frankfurter Anilinfarbenfabrik von Gans und Leonhardt. Environ dix ans après, en 1879, il fonde, avec son fils aîné, la maison A. Leonhardt à Mühlheim-sur-le-Mein, maison qui, quelques années plus tard, devient A. Leonhardt et Cie et qui, il y a environ quatre ans, a été transformée en société anonyme, sous le nom de Actiengesellschaft Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt et Cie. Il reste néanmoins président du conseil d'administration de la nouvelle société et ne cesse de consacrer le meilleur de son temps à l'œuvre qu'il avait créée. Il est mort subitement, à l'âge de 72 ans, pendant une excursion de Wiesbaden aux montagnes du Taunus. Il a été entouré de l'estime et de l'affection de toutes les personnes qui l'ont approché, et tout particulièrement de ses subordonnés et de ses ouvriers qui lui garderont un pieux souvenir.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-TROISIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIIe — IIe PARTIE

Livraison 696 DECEMBRE Année 1899

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber** (1).

(*Suite et fin*).

Essence de linaloe

La provenance botanique de cette essence a été récemment déterminée par le Prof. J. Moeller de Graz (2). On confond souvent dans le commerce sous le nom de bois de linaloë deux espèces différentes ; l'une, le véritable bois de linaloë, d'origine mexicaine, provient d'une burséracée (*bursera Delpechiana*, Poisson, ou *bursera Aloëxylon*, Engel). L'autre bois est une laurinée, probablement l'*ocotea caudata*, licari ou bois de rose femelle. Il est exporté principalement de la Guyane française.

Le premier de ces bois est beaucoup plus riche en huile essentielle que le second.

On sait qu'en traitant le linalol g. par l'anhydride acétique et saponifiant l'acétate formé, Barbier a obtenu un alcool qu'il a dénommé licarhodol, que Bouchardat regarde comme identique au géraniol. Barbier, après avoir contesté cette affirmation, a dû convenir que son licarhodol contient au moins une certaine proportion de géraniol (lémonol), ainsi que l'ont montré avec toutes preuves Bertram et de Gildemeister ; mais il maintient que le licarhodol constitue un individu chimique distinct du géraniol, auquel il convient d'assigner une formule de constitution expliquant la présence de l'acide térébique, entre autres, qui se rencontre, avec la méthylhepténone et l'acide méthylhepténone carbonique, parmi les produits d'oxydation du licarhodol (3).

Les études de Tiemann et de ses collaborateurs ont montré que le linalol se métamorphose facilement, au contact des acides minéraux, en terpine et hydrate de terpine (4), lesquels donnent naissance, sous l'influence d'agents déshydratants, à du terpinéol. Or, l'acide térébique, trouvé dans les produits d'oxydation du licarhodol de Barbier, dérive par oxydation, en passant par son homologue, l'acide terpénylique, du terpinéol (5).

Les faits observés par Barbier pouvaient donc s'interpréter par l'hypothèse que le licarhodol est un mélange de linalol avec une certaine proportion de terpinéol qui aurait pris naissance durant l'action de l'anhydride acétique sur le linalol g. C'est ce qu'ont pensé et vérifié expérimentalement Bertram et Gildemeister (6). Ils ont préparé, en suivant exactement les indications de Barbier et Léser, environ 1 kilogramme de licarhodol. Leur produit brut avait un poids spécifique de 0,864 et une déviation de + 2°,20′ à 17° C. A la rectification, sous 15 millimètres de mercure, il s'est scindé en quinze fractions bouillant depuis 70° C. environ jusqu'au-dessus de 132°, et dont voici les caractéristiques :

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mai 1899, p. 313, juillet 1899, p. 477, et octobre 1899, p. 717.
(2) *Pharm. Post*, 1896, n°s 46 et 48.
(3) Barbier et Léser. — *Loc. cit*.
(4) Tiemann et Schmidt. — *Berichte d. d. chem. G.*, 28, p. 2137.
(5) Tiemann et Mahla. — *Ibid.*, 29, p. 928.
(6) *Bericht* de Schimmel et Co, avril 1898.

Fraction n°	Bouillant à	Rotation à 170° C	Poids spécifique à 15°
1	avant 78°	+ 3°17′	0,816
2	78 à 80°	+ 3°20′	0,819
3	80 à 83°	+ 3°15′	0,823
4	83 à 88°	+ 3° 5′	0,827
5	88 à 91°	+ 2°48′	0,834
6	91 à 98°	+ 2°32′	0,845
7	98 à 109°	+ 1°58′	0,865
8	109 à 113°	+ 2° 0′	0,885
9	113 à 117°	+ 2°22′	0,895
10	117 à 117°	+ 3° 7′	0,898
11	117 à 119°	+ 2°57′	0,893
12	119 à 120°	+ 2°30′	0,890
13	120 à 123°	+ 1°31′	0,889
14	123 à 126°	+ 1°11′	0,888
15	126 à 132°	+ 0°48′	0,889

D'après Barbier et Léser, le licarhodol a le poids spécifique 0,904 à 0°, ce qui correspond à environ 0,892 à 15° C., et bout à 112°–114° sous 9 millimètres de pression, soit sous 15 millimètres à environ 117-120° C. Le licarhodol devait donc être contenu principalement dans les produits n°s 9 à 12 du fractionnement. Les fractions 1 à 8 ont été réservées pour un examen ultérieur. Les fractions 13 à 15, où l'odorat ainsi que la diminution du poids spécifique indiquaient la présence du géraniol, ont été traitées, pour enlever la majeure partie de cet alcool, par le chlorure de calcium. Les fractions 9 à 12 et 13 à 15 débarrassées de l'excès de géraniol ont été soumises à de nouveaux fractionnements. Si l'on avait eu affaire à un composé chimique homogène, il est évident que le poids spécifique et le point d'ébullition des fractions auraient dû maintenant ne subir que d'insignifiantes modifications. Au contraire, si le produit examiné n'était, comme on le supposait, qu'un mélange de terpinéol et de géraniol, le poids spécifique des fractions à point d'ébullition peu élevé devait être supérieur à celui des portions bouillant à plus haute température ; en effet, sous 15 millimètres de pression, le géraniol bout à 118-119° et le terpinéol à 107-109°. Le poids spécifique du premier est de 0,882 à 15° ; celui du second 0,940. Or, c'est bien à la seconde alternative que conduit l'expérience ; mais on comprend que la séparation du géraniol et du terpinéol par distillation fractionnée soit restée incomplète malgré un grand nombre de fractionnements. Le produit le plus riche en terpinéol, obtenu après vingt-deux rectifications, bouillait à 107-109° et, d'après son poids spécifique 0,914 à 15° C. il devait contenir encore environ 40 °/₀ de géraniol.

On a préparé pour comparaison un mélange de 60 parties de terpinéol et de 40 de géraniol et l'on a soumis la fraction 107–109° à quelques réactions en présence de ce témoin de poids spécifique 0,915 à 15° C Maintenue dans un mélange réfrigérant, même en présence d'un germe de terpinéol cristallisé, aucune des deux préparations n'a donné de cristaux ; mais toutes deux ont donné, sous l'action du nitrite d'éthyle et de l'acide chlorhydrique, puis par traitement du chlorure nitrosé formé au moyen de la pipéridine, le composé caractéristique fondant à 159-160° décrit par Wallach sous le nom de terpinéolnitrolpipéridide

La présence du terpinéol dans le licarhodol de Barbier est donc hors de doute. A moins que ce savant ne réussisse à isoler du mélange licarhodol, en plus du géraniol et du terpinéol, un troisième alcool en $C^{10}H^{18}O$, répondant à la formule qu'il a dessinée, nous devons considérer le licarhodol comme un mélange de terpinéol et de géraniol.

Le produit décrit par Barbier et Léser, de densité 0,904 à 0°, contiendrait environ 15 parties du premier pour 85 parties du second de ces alcools.

Essence des feuilles du liquidambar styraciflua

Cette essence a été étudiée par les chimistes de la maison Fritzsche et Cie, de Garfield (New-Jersey). L'arbre qui la fournit a de belles feuilles de couleur bronzée, ayant à peu près la forme des feuilles de l'érable. Il est assez abondant dans l'Etat de New-Jersey. Ces feuilles ont une odeur prononcée de térébenthine ; elles ne fournissent cependant qu'une faible proportion d'essence, environ 0,085 °/₀, de couleur jaune verdâtre, très fluide. Poids spécifique 0,872, indice de saponification 5,9, indice d'acétylation 25,2. Déviation — 38°,45′.

L'odeur de cette essence rappelle celle de l'essence de l'*abies excelsa* ; elle contient vraisemblablement, à côté des terpènes, du bornéol et de l'acétate de bornyle (1).

(1) Sch. et Cie. — *Bericht* d'avril 1898.

Essence de matico (piper angustifolium)

D'après les chimistes de la maison Schimmel et Cie [1] les feuilles et capsules florales qu'on trouve dans le commerce ne proviendraient pas toujours de la même plante, bien qu'à l'apparence et à l'odeur de la drogue on ne puisse établir de différences tranchées. Ils fondent cette assertion sur les différences observées dans les propriétés physiques des essences obtenues par distillation de telle ou telle partie de matico. Ils n'ont pas réussi à isoler des essences distillées durant ces dernières campagnes le camphre cristallisé connu. Par contre, ils en ont séparé un composé solide, qui, après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, a été caractérisé comme asarone. Ce composé fond à 62° ; il fixe aisément du brome d'addition en donnant le dibromure d'asarone fondant à 85-86° ; par oxydation au permanganate il fournit l'acide asarylique fondant à 144°, identifié par l'analyse de son sel d'argent $C^6H^2(OCH^3)^3CO^2Ag$ contenant 33,85 % Ag ; trouvé 33,82 %.

L'essence de matico contient vraisemblablement du méthyleugénol, car, à l'oxydation par le permanganate, on a recueilli de petites quantités d'un acide fondant à 174° (acide vératrique ?)

Essences de menthe

Menthe verte (*Mentha veridis L.*). — L'essence de menthe verte de Russie se rencontre depuis quelques années en quantités assez considérables sur nos marchés. Elle se différencie d'avec les essences congénères américaines ou allemandes par son poids spécifique (0,88) et son pouvoir rotatoire (— 23°) moins élevés que ceux des essences concurrentes dont le poids spécifique varie de 0,92 à 0,98 et dont le pouvoir rotatoire atteint souvent — 43°.

Bertram et Gildemeister [2] ont cherché à déterminer en quoi l'essence russe diffère dans sa composition des essences allemandes, et à quel constituant elle doit l'odeur fade qui la caractérise.

L'essence examinée offrait les caractères suivants :

Poids spécifique à 15° C	0,885
Rotation à 17°	— 23°12′
Solubilité complète dans 2 vol. d'alcool à 70 %	
Indice de saponification	25,9

Par traitement à l'anhydride acétique suivi d'une saponification quantitative, on y a déterminé une teneur en alcool de 40,6 % calculé en $C^{10}H^{18}O$.

On a saponifié 500 grammes de cette essence par la potasse alcoolique, lavé à l'eau et entraîné le produit par la vapeur d'eau en séparant les fractions de 100 en 100 centimètres cubes. Elles offraient les propriétés suivantes :

Numéros	Poids spécifique	Rotation
1	0,869	— 22° 0′
2	0,877	— 21°20′
3	0,887	— 20°15′
4	0,889	— 20°49′
5	0,901	— 24°23

La fraction 5, à forte odeur de carvone, a été rectifiée sous 12 millimètres de mercure. On a obtenu :

de 88 à 102°	50 %
de 102 à 108°	35 »
de 108 à 120°	10 »
Résidu	5 »
	100

Le liquide distillé entre 102 et 108 a un poids spécifique de 0,935, rotation — 35°58′. D'après les indications de Varrentrapp [3] on a ajouté à cette fraction de l'alcool et un peu d'ammoniaque et on y a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Après une heure environ on y a obtenu une abondante séparation de cristaux, qui, après recristallisation dans l'acide acétique cristallisable, fondent à 210° [4], et représentent le dérivé sulfhydrique du carvone $C^{10}H^{14}O.SH^2$. Le pouvoir rotatoire α_D a été trouvé, en solution chloroformique = — 36°,0′. On retrouve donc dans cette essence le carvone gauche que A. Bayer [5] a isolé des essences de menthe verte allemandes et américaines.

(1) *Bericht*, d'octobre 1898. — (2) *Bericht* de Schimmel et Cie, avril 1898.
(3) *Handb. d. chem.*, 4, p. 686.
(4) A. Bayer assigne à ce corps le point de fusion 187°. Claus et Fahrion ont trouvé comme les auteurs 210-211°.
(5) *Arch. f. Pharm.*, 212, p. 283.

Dans la portion bouillant entre 88 et 102°, les auteurs ont caractérisé le linalol en le transformant par oxydation au moyen du mélange chromique en citral, identifié par le point de fusion de son dérivé citryl β-naphtocinchonique.

La fraction 1 de la distillation par entraînement à la vapeur a été rectifiée à la pression ordinaire. Les portions légères, passant entre 170 et 175°, ont donné avec l'iodol la combinaison de Hirschsohn fondant, après recristallisation dans l'éther de pétrole et le benzène, vers 113°, caractéristique du cinéol. Cette fraction contient, en outre, probablement du limonène *g*.

Les fractions 2, 3 et 4 de la distillation à la vapeur donnent toutes du citral par oxydation au moyen du mélange chromique. Les auteurs les regardent comme formées presque en totalité de linalol. Ils estiment que l'essence examinée est composée d'environ :

Carvone gauche	5 à 10 %
Linalol gauche	50 à 60 »
Cinéol et limonène gauche.	20 »

Elle est donc caractérisée par sa haute teneur en linalol et son faible pourcentage en carvone.

Essence de menthe poivrée. — E Charabot a comparé les constantes physiques et la composition des essences de menthe de France avec celles des essences anglaises, américaines et japonaises ([1]).

En saponifiant par la potasse alcoolique, décomposant par l'acide sulfurique les sels formés et entraînant les acides organiques par la vapeur d'eau, il a isolé de l'essence de menthe française les acides acétique et valérianique. Les éthers du menthol sont donc les mêmes dans les essences de menthe de France, d'Angleterre ou d'Amérique.

Le tableau suivant résume les résultats de cette comparaison ;

	Poids spécifique à 18° C	d_D à 18°	Teneur en éthers %	Menthol libre	Menthol total	Menthone
Essence française récolte 1895.	0,921	— 6°38′	9,5	39,4 %	46 %	9
Essence française récolte 1896.	0,918	— 6°40′	7,1	38,7	44,3	8,9
Essence française récolte 1896.	0,918	— 5°54′	10,0	35,7	43,7	8,3
La même rectifiée	0,918	— 7°06	9,8	37,8	45,5	9,6
Essence japonaise	0,895 à 0,905	— 26 à — 37°	3 à 7		60 à 77	—
Essence américaine	0,910 à 0,920	— 25 à — 33°	4 à 15		45 à 60	3 à 12 %
Essence anglaise	0,900 à 0,910	— 22 à — 31°	4 à 8		58 à 67	9 à 12 »

Les essences de menthe françaises se distinguent donc des essences d'autres provenances par leur teneur relativement faible en menthol, leur poids spécifique assez élevé et particulièrement par leur pouvoir rotatoire.

La menthe poivrée présente la curieuse particularité botanique de porter quelquefois, à côté de tiges normales, d'autres tiges terminées, non par des fleurs, mais par des sortes de grappes semblables aux sommités fleuries du basilic après la chute des pétales. Une menthe ainsi modifiée est désignée par les agriculteurs du sud-est de la France sous le nom de menthe basiliquée.

Charabot et Ebray ([2]) ont étudié cette transformation et constaté qu'elle est due à une piqûre d'insecte. L'essence fournie par la plante malade possède une odeur peu agréable ; sa densité est plus élevée que celle de l'essence normale, 0,924 à 18° C. et son pouvoir rotatoire est de signe contraire + 7° environ au lieu de — 7°. L'analyse y a indiqué 8,2 % d'éthers, 41 % de menthol total et 3 % de menthone.

Sous le nom de menthol symétrique, E. Knoevenagel ([3]) décrit un composé, obtenu par réduction du 1. 3. 5 carvacrol, qui, d'après la nomenclature nouvelle, serait le méthyl-1, isopropyl-3, cyclohexanol-5.

CH^3
|
CH
H^2C CH^2
HO. HC $CH.\ C^3H^7$
CH^2

Ce composé est une huile incolore, épaisse, à odeur caractéristique rappelant l'odeur du menthol et donnant à la bouche le goût frais de la menthe. Point d'ébullition corrigé 226-227°. Poids spécifique à 13° C. (eau à 4°) = 0,902.

D'autre part, S. H. Baer ([4]) en réduisant le 3-méthyl-6-isopropyl Δ_2 kéto-R-hexène, a obtenu un alcool $C^{10}H^{20}O$ qui, d'après son mode de production, devrait être le menthol gauche dont il diffère cependant par toutes ses propriétés. C'est une huile épaisse, à odeur douce, ne rappelant la menthe que de fort loin, bouillant de 202 à 204°, de poids spécifique 0,910 à 20° C. Il ne fournit pas d'uréthane avec l'isocyanate de phényle.

---

(1) *Bulletin Soc. chim.* (3), 19, p. 117. — (2) *Bulletin Soc. chim.*, 19, p. 119.
(3) *Inaug. diss.*, Leipzig, 1898, d'après Schimmel, *Bericht* octobre 1898. — (4) *Lieb. Ann.*, 300, p. 278.

Wallach (1) a constaté que les menthylamines droite et gauche qui se forment dans la distillation du menthol g avec du formiate d'ammonium ne se comportent pas de la même manière à l'égard de l'acide nitreux. La menthylamine g. se transforme normalement en menthol g. tandis que la menthylamine d. ne donne que peu de menthol accompagné sans doute d'une trace de menthone et se transforme pour la majeure partie en un hydrocarbure $C^{10}H^{18}$.

L'auteur en conclut que le menthol d. correspondant à la menthylamine d. a une tendance plus prononcée à perdre de l'eau que le menthol g ; par suite, l'hydroxyle du premier doit être, dans l'espace, plus voisin de l'atome de carbone tertiaire que dans le cas du menthol g ordinaire. L'isomérie des deux menthylamines repose donc sur l'alternative de position cis. et trans.

En faisant agir l'acide nitrique concentré $d = 1,075$ et chaud sur le menthone, Konowalow (2) a obtenu un nitromenthone, $d = 1,0591$ à 20° C, liquide épais qu'il a transformé par réduction au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique en amidomenthone.

Ce dernier est un liquide incolore, mobile, assez bien soluble dans l'eau, bouillant sans décomposition marquée à 235-237° sous la pression atmosphérique. L'amidomenthone, par une réduction plus énergique, fixe deux atomes d'hydrogène et donne un amidomenthol correspondant, liquide épais bouillant vers 254° sous la pression ordinaire.

Dans leur bulletin semestriel d'octobre 1897, Schimmel et Cie décrivent un procédé rapide pour le dosage approché du menthol dans l'essence de menthe : on pèse exactement environ 5 grammes d'essence que l'on mélange avec 5 centimètres cubes, mesurés justes, d'anhydride acétique, dans un matras relié par un bouchon rodé avec un petit réfrigérant à reflux. On fait bouillir pendant une demi heure. Pendant ce temps on titre 5 centimètres cubes du même anhydride à la soude normale avec phénolphtaléine comme indicateur. Après refroidissement de la liqueur acétylée on passe le contenu du matras avec les eaux de lavage du réfrigérant dans un becherglass et titre à l'alcali normal.

La différence des deux dosages, exprimée en centimètres cubes, multipliée par 0,156, donne le poids du menthol contenu dans l'essence mise en expérience.

Toute l'opération peut être faite en moins d'une heure.

Menthe pouliot. — Dérivés de la pouléone (pulégone)

On se rappelle que Wallach a réalisé (3) la synthèse d'une pouléone qui se rapproche beaucoup de la pouléone naturelle. Dans un second mémoire (4), le même auteur décrit l'acide pouléonique dérivé par séparation d'acide bromhydrique du bibromure de pouléone.

L'hydrochlorpouléonate de méthyle qui se forme lorsqu'on éthérifie cet acide pouléonique par une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique, traité à chaud par le méthylate de sodium, engendre, par saponification et séparation simultanée d'acide chlorhydrique, une lactone $C^{10}H^{16}O^2$, isomère de l'acide pouléonique. Le produit obtenu n'est pas homogène ; à côté de la lactone, bouillant à 125-127° sous 15 millimètres de pression, elle contient un acide dont le point d'ébullition 256-260° et le poids spécifique coïncident à peu près avec ceux de l'acide pouléonique, mais qui n'est cependant qu'un isomère de cet acide. Ce dernier fournit une amide fondant à 121°, tandis que l'isomère dérivé de l'hydrochlorpouléonate de méthyle donne une amide fondant à 152°

L'acide pouléonique se transforme sous l'action des hypobromites alcalins en une lactone bromée qui, traitée par le méthylate de sodium, perd de l'acide bromhydrique et donne naissance à une lactone saturée $C^{10}H^{14}O^2$, la pouléonolide (pulegonolide) fondant à 44-45°, bouillant à 265-268°. L'oxacide correspondant $C^{10}H^{16}O^3$ s'obtient aisément par ébullition de la lactone avec les alcalis ; il fond à 95° C.

Si l'on admet pour l'acide pouléonique, la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2 - C(CH^3) - CH^2.CO^2H \\ \;| \qquad\quad | \\ CH^2 - C = C(CH^3)^2 \end{array}$$

on en déduit pour l'oxylactone la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2 - C(CH^3) - CH^2.\ COO \\ \;| \qquad\quad | \\ CH^2 - C - C(OH)\ (CH^3)^2 \end{array}$$

et pour la pouléonolide la formule

$$\begin{array}{l} CH^2 - C(CH^3)CH^2.\ COO \\ \;| \qquad\quad | \\ CH^2 - C - C(CH^3)^2 \end{array}$$

On connaît jusqu'à présent trois oximes dérivées de la pouléone ; deux sont isomères et représentent des oximes normales ; la troisième contient en supplément les éléments d'une molécule d'eau et a été décrite par Beckmann et Pleissner sous le nom d'hydrate de pouléonoxime. En se

(1) *Lieb. Ann.*, 297, p. 169. — (2) *Berichte d. d. ch G.*, 31, p. 1478.
(3) *Monit. scient.*, 1897, p. 884. — (4) *Liebig's Ann.*, 300, p. 259.

basant sur les observations que Harries et Jablonski ont faites avec l'oxyde de mésityle, Harries et Roeder [1] admettent que la formation de cet hydrate résulte d'une addition de l'hydroxylamine à la double liaison, et non de l'action normale sur le groupe cétonique. Dans cette hypothèse, l'hydrate de pouléonoxime devient une pouléonhydroxylamine :

```
         CH³
         |
         CH
   H²C/     \CH²
   H²C\     /CO
         CH
         |
(CH³)² — C — Az/ H
               \ OH
```

Cette constitution explique que le produit d'oxydation de l'hydrate, la nitrosomenthone, fondant vers 35°, ait les caractères d'un véritable nitrosodérivé, et que son produit de réduction, la (8) aminomenthone, soit une base oxygénée :

```
         CH³
         |
         CH
   H²C/     \CH⁴
   H²C\     /CO
         CH
         |
(CH³)² — C — AzH²
```

Zelinsky [2] signale un procédé simple de préparation de la méthylhexanone en partant de la pouléone (pulégone). Il fait agir, pendant un temps très court, une minute au plus, de l'acide sulfurique étendu de $\frac{1}{5}$ de son poids d'eau et encore chaud de sa chaleur d'hydratation. On étend aussitôt avec de l'eau et entraîne le produit de la réaction par la vapeur d'eau. On fractionne et soumet les produits passant au-dessus de 170° à un nouveau traitement sulfurique. On obtient ainsi une méthylhexanone, que l'auteur a employée pour la préparation du méthylhexaméthylène, environ 65 % du rendement théorique. La kétone obtenue bout à 168-169°. Son poids spécifique $d\,\frac{18°}{4°} = 0{,}9111$. Déviation observée avec le tube de 50 millimètres = 5°,41' à droite.

Essence de Murraya Koenigii

Le Dr E. Laborde a étudié l'essence fournie par les fruits du Murraya Koenigii, aurantiacée très répandue dans les districts montagneux de l'Hymalaya, du Bengale, de Ceylan et cultivée dans nos colonies de l'Inde comme plante médicinale [3].

3 kilogrammes de fruits lui ont donné 23 grammes, soit 0,76 % d'une essence légèrement colorée en jaune, d'une odeur forte rappelant celle de l'essence de néroli, d'une saveur piquante, poivrée, laissant ensuite à la bouche une sensation de fraîcheur agréable.

d à 13° C	= 0,872
Indice de réfraction	= 1,487
Pouvoir rotatoire $d_{(D)}$	= — 27°24'

L'essence bout vers 173-174° C.

Essence de macis (fleurs de muscades)

Les chimistes de la maison Schimmel et Cie ont comparé l'essence produite par la fleur du muscadier avec l'essence commerciale généralement fabriquée par la distillation de noix de rebut. Voici les constantes des deux produits :

	Essence de macis	Essence de noix de muscade
Poids spécifique à 15°	0,905 à 15°	0,865 à 0,920
Déviation optique	+ 11°,71 à 17° C	+ 14° à + 30° C
Solubilité dans l'alcool à 90 %	complète dans 2 volumes	3 volumes

Essence de myrrhe

W. Tucholka [4] a extrait l'essence d'une myrrhe provenant du pays des Somalis et importée sous le nom de myrrhe bisabol. La solution alcoolique de la résine a été agitée avec de l'éther de pétrole léger. Le résidu d'évaporation du pétrole a donné, par entraînement à la vapeur d'eau, une huile légère, jaunâtre, à odeur caractéristique, représentant 7,8 % du poids de la résine.

d à 24°	= 0,8836	
Indice de réfraction à 22° C	= 1,4874	
$\alpha_{(D)}$ à 24°	= — 14°20	(tube de 100 mm.)

Point d'ébullition 220 à 270° C.

(1) *Berichte d. d. ch. G.*, 31, 1809.
(2) *Berichte d. d. ch. G.*, 30, p. 1532.
(3) *Annales de l'Institut colonial de Marseille*, vol. IV (1897-1898).
(4) *Arch. d. Pharm.*, 235, p. 289, d'après Sch. et Cie.

L'auteur a isolé de cette essence un sesquiterpène bouillant à 259-260°,5 dont le chlorhydrate fond, après plusieurs cristallisations dans l'éther, à 79°,3. N'ayant pu l'identifier avec aucun sesquiterpène connu, il le dénomine bisabolène ; *d* à 17° = 0,8914 indice de réfraction 1,4608.

Essence de néroli et de néroli-petit-grain

L'essence de Néroli, produit de la distillation des pétales de diverses variétés de *citrus*, et l'essence de Petit-Grain, obtenue en distillant, en même temps que les fleurs des fruits non mûrs, des feuilles et jeunes pousses des mêmes aurantiacées, paraissent contenir toutes deux les mêmes principes en proportions différentes. Les recherches de Tiemann et Semmler avaient fait connaître parmi ces constituants un terpène, le limonène, un sesquiterpène indéterminé, du linalol et de l'acétate de linalyle.

En 1897, Passy (1) en a isolé du géraniol par l'intermédiaire du sel au chlorure de calcium. Cet alcool y existe aussi sans doute à l'état d'acétate. L'auteur pense que le géraniol et ses éthers jouent un certain rôle dans le bouquet de l essence de petit-grain, mais que le principe dont l'odeur domine dans cette essence serait un composé oxygéné.

L'essence de petit-grain est fréquemment employée pour falsifier l'essence pure fleurs. Charabot et Pillet (2) ont soumis ces essences à un examen comparatif au point de vue de leurs propriétés physiques et de leur teneur en éthers.

Ils ont trouvé comme poids spécifiques :

Pour l'essence de Néroli	à 15° C de 0,872 à 0,876
Pour l'essence de petit-grain	à 15° C de 0,891 à 0,894

L'essence de néroli est dextrogyre, déviation observée + 3° à + 4°, tandis que l'essence de petit-grain est lévogyre. La déviation optique fournit des indications précieuses pour la pureté d'une essence ; l'addition d'huiles essentielles de citron, orange ou bergamotes l'augmenterait dans le même sens ; l'addition de petit-grain ou d'essence de linaloë la réduirait.

D'autre part, les essences les plus fréquemment employées pour allonger l'essence de néroli possèdent des indices de saponification assez élevés. Le dosage des éthers constitue donc aussi un moyen sûr de déceler une falsification éventuelle. L'indice de l'essence de néroli pure varie de 10 à 20 %; celui de l'essence de petit-grain de 50 à 70 %. L'addition d'essence de bergamote élève à la fois l indice de saponification et le pouvoir rotatoire.

Les éthers semblent jouer un rôle prépondérant dans le parfum de l'essence de néroli. Le parfum caractéristique disparaît en effet en totalité à la saponification, laissant apparaître l'odeur du linalol. Les auteurs pensent que les essences de petit-grain et de néroli pourraient contenir les éthers des mêmes alcools, mais à radicaux acides différents. Ils ont réussi à isoler des deux essences du géraniol par l'intermédiaire de l'acide géranylphtalique. Toutes deux contiennent aussi une forte proportion de linalol.

Dans leur second mémoire les auteurs examinent en quoi l'essence de petit-grain du Paraguay, légèrement dextrogyre, alors que l'essence distillée par eux dans le midi de la France est lévogyre, diffère de l'essence de petit-grain indigène. Ils observent que le produit de distillation de feuilles et de jeunes pousses, sans fruits, est toujours lévogyre et que l'essence après saponification dévie encore plus à gauche ; ceci s'explique par ce fait que l'acétate de linalyle gauche dévie moins la lumière polarisée que l'alcool lui-même.

L'essence saponifiée a donné à la rectification une petite quantité d'une huile lévogyre, bouillant au-dessous de 185°, ne contenant pas une proportion sensible de limonène. Cet hydrocarbure existe au contraire en une certaine proportion dans l'essence de petit-grain du Paraguay, sous forme de limonène droit, caractérisé par son tétrabromure. C'est ce terpène, qui sans doute provient de fruits ajoutés aux matériaux distillés, qui différencie l'essence américaine d'une essence française, et cause l'écart de leurs pouvoirs rotatoires respectifs.

Comme constituants alcooliques, les auteurs admettent dans l'essence de petit-grain de 70 à 75 % de linalol et de 10 à 15 % de géraniol. Le résidu de la rectification à 232° C de l'essence s'est concrète par refroidissement en une masse solide, cristallisable dans l'éther de pétrole. Ce produit n a pu être récolté en quantité suffisante pour l'examen. La partie liquide du résidu a donné nettement la réaction des sesquiterpènes de Wallach.

Essence de néroli artificielle. — Depuis plusieurs années, la maison Schimmel et Cie, de Leipzig, a mis dans le commerce une essence de néroli artificielle. Le constituant spécifique de cette essence est identique à celui auquel l'essence naturelle, produit de la distillation des fleurs de l'oranger, doit en grande partie son bouquet spécial. Il a été isolé en 1894-1895 par H. Walbaum, chimiste de la dite maison, et identifié avec l'éther anthranilméthylique (ortho-amido-benzoïque) :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} CO^2.\,CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{array} \right.$$

(1) *Bulletin Soc. chim.*, III, 17, p. 519. — (2) *Bulletin Soc. chim.*, 1898, 19, p. 853 et 1899, 21, p. 73.

L'éther anthranilméthylique bout à 132° sous 14 millimètres de pression ; il fond à 25°,5 ; *d* à 15° C. = 1,168. Ses solutions offrent une belle fluorescence bleue. L'odeur de ce corps à l'état concentré n'est pas agréable ; ce n'est qu'à un degré convenable de dilution qu'il rappelle le parfum du néroli.

Pour des raisons commerciales faciles à comprendre, la maison a conservé secrets les résultats obtenus dans son laboratoire. Cependant, E. et H. Erdmann étant arrivés de leur côté à isoler le même éther de l'essence de néroli (1), H. Walbaum a publié les résultats de ses anciens travaux sur ce sujet (2). La traduction du mémoire de E et H. Erdmann ayant paru *in extenso* dans ce recueil (3), nous sommes dispensés d'en rendre compte plus amplement ici.

Essence de romarin

La présence du pinène a été signalée dans l'essence de romarin ; mais, comme les échantillons sur lesquels avaient porté les recherches n'étaient pas de provenance absolument certaine, les chimistes de la maison Schimmel et Cie ont jugé utile de vérifier si le pinène est réellement un constituant normal de l'essence de romarin.

A cet effet, ils ont traité 6 kilogrammes d'essence de romarin, distillée par eux, par un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que les premiers 10 % aient été entraînés. Ces produits de tête rectifiés ont fourni une fraction bouillant entre 156 et 158 (α_D = + 2°,36′) dont les auteurs dérivent un nitrosochlorure qu'ils ont uni à la benzylamine. Ils ont obtenu ainsi la pinènenitrolbenzylamine $C^{10}H^{16}AzO.AzC^7H^7$ fondant à 122-123° C.

Cet essai met hors de doute l'existence du pinène comme constituant normal de l'essence de romarin.

En traitant la fraction 160-162° (α_D = — 0°,45′) par l'acide acétique cristallisable mélangé d'acide sulfurique, et saponifiant le produit de réaction, ils ont obtenu un composé fondant à 211-212°, à odeur de bornéol. Son identité avec l'isobornéol a été démontrée en le transformant en camphène fondant vers 50° par ébullition de sa solution benzénique avec du chlorure de zinc. Il est probable d'après cela que l'essence elle-même contient du camphène.

D'une essence de romarin italienne de provenance certaine on a isolé les mêmes constituants : du pinène légèrement dextrogyre, et du camphène.

Il n'est plus possible, d'après ces résultats, de regarder la présence du pinène comme un indice de la falsification de l'essence de romarin par de la térébenthine. Les auteurs ont essayé de déterminer de façon approchée la teneur en pinène, en fractionnant l'essence et mesurant la portion distillée avant 170° C. Ce moyen grossier ne peut donner de résultats acceptables et caractéristiques de la falsification, que si celle-ci est massive et si l'addition d'essence de térébenthine dépasse 20 %.

L'examen optique des premiers 10 % rectifiés fournit une bonne indication. Cette fraction doit toujours être dextrogyre.

En attendant un mode d'essai plus précis, les auteurs exigent de l'essence de romarin :

1. Poids spécifique supérieur à 0,900 ;
2. Rotation droite ;
3. Solubilité dans 1/2 partie et plus d'alcool à 90 % et dans 10 parties d'alcool à 80 % ;
4. Les 10 premiers % passés au fractionnement à sec doivent être dextrogyres.

Voici les chiffres fournis par cinq échantillons fabriqués par la maison Schimmel et Cie :

Numéros	Rendement	Poids spécifique	Rotation des premiers 10 %	Solubilité dans l'alcool à 80 %
1	1.4 %	+ 4°16′	+ 1°30′	1 dans 1,2
2	1,7	+ 3°40′	+ 1°22′	1 » 5,5
3	1,5	+ 5°54′	+ 6°26′	1 » 5
4	1,73	+ 6°54′	+ 7°49′	1 » 9
5	1,75	+ 8°52′	+ 8°24′	1 » 7

Les deux premiers échantillons ont été saponifiés, puis acétylés. On a trouvé :

	Coefficient de saponification		Correspondant à une teneur	
	direct	après acétylation	en acétate de bornyle	en bornéol
1	15,5	58,3	5,4 %	16,8 %
2	16,8	65,0	5,8	18,8

(1) *Berichte, d. d. chem. G.*, 32 (1899), p. 1213. — (2) *Journ. f. prakt. Chem.*, 59 (1899), p. 350.
(3) Novembre 1899, p. 806.

Essence de roses

Le *Moniteur scientifique* a publié en leur temps, soit *in extenso*, soit sous la forme de résumés très complets, tous les travaux récents sur l'essence de roses (1).

Il est inutile que nous les résumions à nouveau ici. Nous nous bornerons à rappeler les conclusions de tous ces travaux.

Tous les auteurs s'accordent aujourd'hui à considérer l'essence de roses comme un mélange de deux alcools $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$, où domine le premier, qui en forme environ les 70 centièmes Cet alcool $C^{10}H^{18}O$ est identique avec le géraniol que Jacobsen a isolé en 1870 de l'essence de palmarosa (essence de géranium de l'Inde), tandis que l'alcool $C^{10}H^{20}O$ n'est autre que le citronellol obtenu en 1890 par Dodge en réduisant le citronnellal La présence de petites quantités d'éthers encore mal connus (Dupont, Charabot et Chiris), peut-être aussi de traces d'autres constituants qu'on n'a pas réussi à isoler jusqu'ici, explique la différence du bouquet de l'essence de roses vraie et de l'odeur des mélanges de géraniol et de citronellol, essences de géranium épurées, que les fabricants de produits chimiques livrent depuis quelques années au commerce comme substituts de l'essence de roses.

Si tous les chimistes spécialistes sont d'accord sur les faits, ils ne s'entendent plus quant aux dénominations qu'ils donnent aux deux constituants essentiels de l'essence de roses.

Le plus grand nombre, reconnaissant la priorité de Jacobsen, accepte pour l'alcool en $C^{10}H^{18}O$ le nom de *géraniol*. Erdmann et Huth, auxquels s'est joint le Dr Poleck, s'en tiennent au nom de rhodinol autrefois choisi par Eckart. Enfin, Barbier et Bouveault préfèrent le nom de lémonol.

De même, l'alcool en $C^{10}H^{20}O$. que Tiemann et Schmidt ont reconnu identique au *citronellol* de Dodge, a été dénommé par ces auteurs rhodinol (2) en sa modification gauche, sous laquelle on le trouve dans l'essence de roses. Barbier et Bouveault ont choisi la même dénomination, tandis que Hesse et Nashold tiennent au vocable réuniol.

Ce désaccord, répétons-le, n'est qu'apparent et ne se perpétue que pour des raisons d'amour-propre d'auteurs discutant des primautés de parrainage. Il serait d'autant plus indiqué de renoncer aux vocables rhodinol et réuniol, par exemple, que le commerce s'en est emparé déjà pour couvrir des marques commerciales, mélanges de géraniol et de citronellol, substituts plus ou moins réussis de l'essence de roses, dont nous avons parlé plus haut.

La découverte d'un procédé pour déceler la falsification de l'essence de roses par l'essence de géranium reste encore un désideratum, comme le conclut l'étude de Raikow que nous avons publiée (3). Les constituants dominants des deux essences étant les mêmes, et l'essence de géranium ne contenant aucun produit spécifique, facile à caractériser, le problème est extrêmement difficile. Les bénéfices à réaliser par cette fraude sont d'ailleurs si tentants, que les mesures de répression les plus sévères du gouvernement bulgare sont toujours restées sans effet. Le commerce accepte encore, à tort assurément, la détermination du point de fusion comme critérium de la pureté de l'essence de roses. Le bulletin semestriel d'octobre 1898 de la maison Schimmel et Cº signale le moyen employé en Bulgarie, et sans doute aussi par le commerce intermédiaire, pour rehausser le point de fusion de l'essence de roses largement coupée d'essence de géranium. Ce moyen consiste dans l'addition d'une certaine proportion d'essence de bois de gayac. Cette essence est formée, pour la majeure partie, par un stéaroptène de nature alcoolique (gayol) fondant à l'état pur vers 91°. L'essence elle-même est soluble à la température ordinaire, et fond en général vers 40-50° C.

Elle possède une odeur douce, rappelant celle du thé et un peu la violette, et l'on peut en ajouter une proportion assez forte à l'essence de roses sans en dénaturer sensiblement l'odeur.

Essence de sapin, pin et autres conifères

On connaît peu les caractères particuliers des essences provenant des divers conifères, confondues dans le commerce sous le nom d'essences de térébenthine de telle ou telle provenance. Ces produits d'ailleurs sont rarement distillés avec une seule espèce, et c'est depuis peu d'années que les chimistes ont été mis à même d'étudier des produits de provenance tout à fait déterminée et certaine.

---

(1) Recherches sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues par H. Erdmann, *Monit. scient.*, 1898, p. 339.

Sur la constitution de l'essence de roses et des essences analogues, par Bertram et Gildemeister, *ibid.*, p. 346.

Sur l'essai de l'essence de roses, par M. Dietze, *ibid.*, p. 348.

Sur l'essai de l'essence de roses, par M. P. Raikow, p. 349.

Sur l'essence de roses par Charabot et Chiris, 1897, p. 79.

(2) Après les discussions auxquelles a donné lieu cette question de dénomination, Tiemann a déclaré renoncer à ce vocable de rhodinol pour le citronellol gauche, afin d'éviter de nouvelles confusions.

(3) *Loc. cit.*

Les chimistes de la maison Schimmel et Cie ont publié sur les essences de quelques conifères américains les notes que nous reproduisons ci-dessous [1].

Essence de pin sylvestre (*pinus sylvestris*) allemand : Kiefernadel-Oel-anglais : fir oil.

Poids spécifique à 15°	0,874
Pouvoir rotatoire	— 24°,8′

Solubilité avec léger trouble dans 8 volumes et plus d'alcool à 90 %.

Indice de saponification	34,8

Si l'on calcule l'éther en acétate de bornyle, on arrive à une teneur de 12,1 %. L'odeur de cette essence américaine ne diffère pas de celle de l'essence du pin sylvestre du centre de l'Europe. La différence entre les deux essences réside à peu près uniquement dans le pouvoir rotatoire lévogyre, comme celui de l'essence anglaise, alors que l'essence suédoise ou allemande est dextrogyre.

Essence de sapin du Canada. *Abies canadensis L.* ou *Tsuga canadensis.* Carrière — allemand : hemlock tannenoel — anglais : hemlock oil.

Poids spécifique	0,911
Pouvoir rotatoire à 16°	— 25°,22′
Teneur en acétate de bornyle	38 %

Soluble dans 1 volume et plus d'alcool à 90 %.

Essence de sapinette. *Picea nigra L.* ou *Picea alba L.* ? allemand : sprossenfichten-oel — anglais : spruce-oil.

Poids spécifique	0,913
Pouvoir rotatoire à 18°	— 23°,50′
Teneur en acétate de bornyle	38.1 %

Soluble dans 1/2 volume d'alcool à 90 %.

Liqueur fortement opalescente avec 5 volumes du même.

Les deux dernières essences sont si voisines de propriétés et d'odeur, qu'il est impossible de les distinguer l'une de l'autre. Toutes deux contiennent du pinène gauche et de l'acétate de bornyle comme constituants principaux.

Essence de mélèze. *Larix europea D. C.* allemand : Laercheunadel-oel.

En distillant les aiguilles de mélèze en temps opportun, les auteurs ont obtenu un rendement de 0,22 % d'essence à odeur agréable et fraîche distillant comme suit :

De 160 à 165°	30 %	De 190 à 200°	4 %
165 à 170°	24 »	200 à 230°	9 »
170 à 180°	16 »	Résidu	9 »
180 à 190°	8 »		

Poids spécifique	0,878	
Déviation, tube de 100 millimètres à 18°	+ 0°,22″	
Solubilité dans 5 parties et plus d'alcool à 90 %.		
Indice de saponification direct	23,3 %	
Saponification après acétylation	46 »	
D'où l'on calcule : bornéol libre	6,14 %	ensemble 12,67 %
Bornéol à l'état d'éther (acétate)	6,53 »	

Le Moniteur scientifique a résumé en leur temps les travaux de Bouchardat et Lafont sur l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche [2] et ceux d'Etard et Meker sur un hydrure de dicamphène cristallisé dérivé du chlorhydrate de térébenthine [3]. Nous n'y reviendrons pas.

Schimmel et Cie ont examiné une essence de térébenthine américaine rectifiée $d = 0,869$ à 15° ; pouvoir rotatoire + 1°16′ à 18°. Solubilité dans 20 volumes d'alcool à 80 % et dans 5,3 vol. d'alcool à 90 %. Point d'ébullition entre 158 et 170° Les premières portions déviaient après plusieurs fractionnements de 5°13 à droite et contenaient beaucoup de pinène droit. Les dernières fractions lévogyres (— 7° 48) contenaient du camphène gauche dont la proportion ne dépasse pas quelques centièmes de l'essence primitive. On n'a pu déceler dans cette essence ni dipentène ni limonène.

Essence de sabine

L'essence distillée des feuilles et bourgeons du *Juniperus sabina L.* a été étudiée autrefois par Wallach qui en a isolé un sesquiterpène le cadinène, caractérisé par ses réactions colorées et par la formation du dichlorhydrate $C^{15}H^{24}$ 2HCl Les chimistes de la maison Schimmel en ont extrait plus tard un alcool qui y existe partie à l'état libre, partie sous forme d'éther acétique. Cet alcool a été étudié récemment par Fromm [4] qui le décrit comme un liquide bouillant à 208-209°, auquel il donne le nom de sabinol. Cet alcool est en grande partie combiné dans l'essence de sa-

(1) *Bericht* d'octobre 1897. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 697. — (3) *Ibid.*, 1898, p. 306.
(4) *Berichte d. d. ch. G.* 31, p. 2025.

bine à l'acide acétique ; il y existe aussi, à l'état d'éther, d'un acide supérieur, bouillant vers 247°. Le sabinol est un alcool non saturé, dont l'odeur rappelle celle de la tanacétone. L'oxydation par le permanganate le transforme en un acide dibasique $C^9H^{14}O^4$ fondant à 140°, identique à l'acide β-tanacétogènedicarbonique que Semmler a dérivé de l'acide tanacétocarbonique.

Ethérifié par l'anhydride acétique, le sabinol fournit l'acétate à odeur spécifique de l'essence de sabine, en même temps qu'une petite quantité d'un hydrocarbure bouillant vers 175°C.

Essence de sapan

Les feuilles de l'arbre qui fournit le bois de sapan (*Caesalpinia sappan L.*) fournissent à la distillation 0,16 à 0,2 % d'une huile essentielle de poids spécifique 0,825 à 28° C. (2). On a observé au tube de 200 millimètres des rotations variant de + 75° à + 100,5°. La plus grande partie de l'huile distille vers 170°. Son odeur est poivrée et rappelle le phellandrène, qui constitue, en effet, la majeure partie de l'essence de sapan.

Essence de santal

D'après Parry (3), le bois de santal d'Australie provient au moins de quatre espèces de santalées : *Santalum cygnorum*, *S. lanceolatum*, *S. acuminatum*, *S. persicarum*. Cet auteur a examiné une essence distillée avec des bois ayant plusieurs années de magasinage, qui différait assez sensiblement, comme odeur, du produit commercial australien. Le poids spécifique était un peu plus élevé : d à 15° = 0,963 à 0,965. Il pense qu'à côté de l'alcool (santalol) cette essence contenait une certaine proportion d'un aldéhyde qu'il n'a pas réussi à isoler.

L'essence de santal des Indes (du santalum album L.) est composée pour les 94 à 98 centièmes d'alcools sesquiterpéniques dénommés *santalol*. Ce *santalol* n'est pas un produit défini, ainsi qu'il résulte d'une récente étude publiée par Schimmel et Cie (4).

Ces auteurs ont opéré sur une essence ayant les caractères :

d à 15°.	= 0,977	Indice de saponification	= 4,4
Déviation optique	= — 19°,0′	Teneur en santalol.	= 94.1 %

Cette essence a été chauffée pendant une heure au bain-marie avec poids égaux de benzène et d'anhydrique phtalique. L'acide santalylphtalique formé, extrait par une solution de soude, a été débarrassé par plusieurs battages à l'éther de tous constituants non alcooliques, puis déplacé par l'acide sulfurique étendu en proportion un peu plus grande que la dose calculée. Cet acide huileux, incristallisable même après une longue exposition au froid, dont le sel d'argent cristallise aussi péniblement et fond vers 50° C., a été saponifié par la potasse alcoolique, et le santalol régénéré, lavé à l'eau, a été rectifié.

On a obtenu sous 13 millimètres de pression :

1re fraction. . .	170 à 172°	Poids spécifique. . .	0,978	Déviation. . .	— 15°,22′
2e » . . .	172 à 172°	» » . . .	0,979	» . . .	— 18°
3e » . . .	172 à 172°	» » . . .	0,979	» . . .	— 26°,47′

Rendement total en alcools : 85 % de l'essence mise en œuvre.

Pour résoudre la question d'homogénéité de ce produit, on a fractionné à nouveau la portion n° 1 et l'on a abouti à un liquide de tête, bouillant sous 13 millimètres à 165-167°, de poids spécifique 0,97, déviation — 7°20′. De même, de la fraction 3 on a isolé des queues bouillant sous 13 millimètres à 173°, de poids spécifique 0,979, déviation — 32°36′.

D'après cela, le santalol est à envisager comme un mélange de deux alcools sesquiterpéniques, dont l'un inactif peut être même dextrogyre, bouillant à quelques degrés au-dessous de l'autre, fortement lévogyre. De nouvelles recherches sont à entreprendre pour séparer et fixer les caractères de ces deux alcools.

La portion non entrée en réaction avec l'anhydride phtalique, isolée de l'éther employé au lavage de l'acide santalylphtalique, a été plusieurs fois lavée à l'eau, puis rectifiée sous 23 millimètres de pression. La fraction principale (9 centimètres cubes sur 15) a passé entre 132 et 164° C. Elle contient un éther acétique, probablement d'un autre alcool que le santalol ; on ne comprendrait pas en effet que les acétates des alcools sesquiterpéniques bouillent à une température notablement inférieure à la température d'ébullition de ces alcools eux-mêmes.

M. W. Dulière, inspecteur des Pharmacies à Louvain, a publié (1) une étude très documentée sur l'essence de santal vraie, ou essence des Indes, qu'il a comparée à l'essence de santal des Indes occidentales (Vénézuéla) ainsi qu'aux essences de cèdre, de baume de copahu et de gurjum. Toutes ces essences, on le sait, contiennent du santalol en plus ou moins grande proportion, libre ou sous forme d'acétate, et servent à falsifier l'essence de santal des Indes orientales. L'auteur a

(1) Van Romburgh, du jardin botanique de Buitenzorg. D'après Schimmel et Cie, *Bericht* d'avril 1898. — (2) *The Chemist and Drugg.* 53, p. 708 ; Sch. et Cie. avril 1899. — (3) Avril 1899.
(4) *Ann. de Pharm.* de Louvain, 3, p. 553 et 4, pp. 4, 8, 52 et 98. D'après Schimmel et Cie.

examiné, de plus, nombre d'essences de santal du commerce, dont quelques-unes extraites des capsules vendues par les pharmaciens ou droguistes de Belgique. De toutes ces essences commerciales pas une n'était de l'essence de santal vraie ; bien mieux, une notable quantité de ces produits ne contenait pas trace d'essence de santal.

Nous extrayons des tableaux de propriétés des essences examinées ce qui a trait aux deux types principaux d'essence de santal : l'essence des Indes orientales et l'essence du Vénézuéla (1).

Essence de santal vraie, ou santalum album L.

Numéro	Poids spécifique	Solubilité dans l'alcool à 70 °/0	Teneur en acétate de santalol	Santalol total	Déviation au tube de 100 millimètres
1	0,9745	1 : 4,8	5,94 °/0	94,95 °/0	— 17° à — 20°
2	0,9762	1 : 5	5,94 »	96,45 »	
3	0,9729	1 : 4,6	5,94 »	95,70 »	
4	0,9616	1 : 5	5,94 »	94,14 »	

Essence de santal du Vénézuela, ou l'amyris balsamifera

Numéro	Poids spécifique	Solubilité dans l'alcool à 70 °/0	Teneur en acétate de santalol	Santalol total	Déviation au tube de 100 millimètres
1	0,9616	1 : 80	3,96 °/0	41,93 °/0	
2 (2)	0,966	1,5 : 80	1,20 »	53,75 »	+ 35°,30′
3 (2)	0,953	non soluble dans 1:80	3,12 »	33,77 »	+ 8°.15′
4 (2)	0,963	id.	0,87 »	35,77 »	+ 29°,3′

Les caractères exigés pour l'essence de santal d'orient sont :

	D'après Dulière	D'après Schimmel et Cie
Poids spécifique à 15°C	0,973 à 0,976	0,970 à 0,980
Solubilité de l'essence récemment distillée dans l'alcool à 70 °/0	1 : 2	1 : 6
Coefficient de saponification	12,6	15 0
Correspondant à un maximum d'acétate de santalol	5,94 °/0	7 °/0
Teneur en santalol, au moins	94 °/0	90 °/0

Essence de thé

Nous avons publié (3) les premières études du Dr Van Romburgh, directeur du jardin botanique de Buitenzorg (Java) sur l'essence extraite par distillation des feuilles de thé récemment fermentées. Ces essais ont été poursuivis et ont fourni quelques résultats intéressants.

La distillation de 2500 kilogrammes de jeunes feuilles de thé de fermentation récente a fourni 130 grammes d'huile essentielle L'eau recueillie, d'où l'auteur a isolé comme l'on sait de l'alcool méthylique et une trace d'acétone, donne en outre avec le chlorure ferrique une faible réaction salicylique. L'huile rectifiée a fourni entre 200 et 225° une fraction à odeur de salicylate de méthyle, constituant qui a été caractérisé par ses produits de saponification. On a pu isoler environ 1 gramme d'acide salicylique L'essence de thé est faiblement dextrogyre ; son poids spécifique = 0,8557. L'odeur est forte ; très diluée, elle rappelle l'odeur agréable du thé (4).

Essence de tanaisie balsamique

L'essence du *tanacetum balsamita L.* a été obtenue par les chimistes de la maison Schimmel et Cie, par distillation de plantes cultivées fraîches. Rendement faible 0,064 °/0. L'odeur de cette essence est agréable mais peu caractérisée ; elle rappelle celle de l'essence de la tanaisie vulgaire (*t. vulgare*) dont la composition est sans doute analogue.

d à 15°	= 0,943
Rotation à 16°	= — 53°,48
Indice de saponification	= 21

Maintenue dans un mélange réfrigérant, l'essence a fourni à la surface quelques cristaux à apparence de paraffine Elle n'est pas soluble dans l'alcool à 80 °/0, mais donne une liqueur limpide avec 1 à 2 volumes d'alcool à 90 °/0 ; une plus grande quantité d'alcool la trouble et provoque la séparation de flocons blancs de paraffine (?). L'essence passe à la rectification, à la pression ordinaire entre 207 et 283°, laissant 21 °/0 de résidu à cette dernière température.

(1) L'essence vénézuélienne est fournie par une rutacée, l'amyris balsamifera. — (2) Les trois derniers échantillons ont été examinés par Schimmel et Cie, le n° 3 a été obtenu par distillation de menues branches. — (3) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 893. — (4) Schimmel et Cie, avril 1898.

Essence de thym

H. Labbé, qui a soumis l'essence de thym à une nouvelle analyse (1), considère que l'hydrocarbure bouillant vers 155-158° n'est pas du pinène, comme le pensent Wallach et divers autres expérimentateurs. Le nitrosochlorure qu'il en a dérivé fond en effet à 106°5 au lieu de 103°, point de fusion indiqué pour le nitrosochlorure de pinène. A côté de cet hydrocarbure, l'essence de thym contiendrait du menthène et du cymène.

L'auteur résume ainsi la composition de l'essence qu'il a examinée.

Thymol	30 °/₀ environ	Cymène	21 °/₀ environ
Hydrocarbure bouillant de 155 à 158°C	17 » »	Linalol	5 » »
Menthène	15 » »	Bornéol	8 » »

Il en a isolé de plus une petite quantité de carvacrol.

Essence de xanthorrhea

La résine acaroïde, ou résine de xanthorrhea jaune, du *xanthorrhea hastilis*, a été étudiée récemment par Hildebrand (2) qui en a isolé les acides cinnamique et paracoumarique, de la styracine, de l'aldéhyde paraoxybenzoïque et des traces de vanilline.

Les chimistes de la maison Schimmel et Cie, en distillant cette résine, en ont extrait 0,37 °/₀ d'une essence jaune, à odeur de storax, de poids spécifique 0,937, déviation — 3°14'. La saponification à la soude alcoolique a donné :

Indice de saponification	74,3
» d'éthérification	69,4
» d'acidité	4,9

L'acide libre repris par la soude étendue a été caractérisé comme acide cinnamique par son point de fusion 133° C. Du produit de saponification par la soude alcoolique on a obtenu une grande quantité du même acide : 40 grammes d'acide cristallisé dans l'eau pour 200 grammes d'essence mise en œuvre. La portion non dissoute dans la soude alcoolique a été rectifiée ; elle bouillait entre 145 et 240° C. La fraction 145-150° était formée principalement de styrol (cinnamène) caractérisé par son dibromure fondant à 74-75° C.

Bibliographie.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants; par E. Charabot, J. Dupont et L. Pillet. Préface de E. Grimaux. Paris, librairie polytechnique, 15, rue des Saint-Pères — 1 vol. in-8° de 1000 pages, prix 20 francs.

Parmi les huiles essentielles obtenues par distillation des fleurs, feuilles, jeunes pousses, etc., des plantes aromatiques, des baumes ou des résines, quelques-unes contiennent des composés que les chimistes, successeurs immédiats de Gerhardt (1850-1870) ont pu isoler sans les dénaturer, rattacher à des séries connues, et même, pour quelques-uns, reproduire par synthèse. Mais le plus grand nombre des constituants de ces essences n'avaient été qu'entrevus. On n'avait pu les saisir, les amener à l'état pur. Comme le dit Littré (3): « D'abord, la chimie traita rudement les matières délicates qui arrivaient dans son laboratoire. Accoutumée à manier les sels et les alcalis, les gaz et les métaux, qui, sublimés par le feu ou dissous dans l'eau, se retrouvent toujours, elle vit les agrégats bien plus mobiles et bien plus complexes qui constituent les organismes se dissiper ou se dénaturer sous des épreuves trop grossières. Mobiles, ils disparaissaient sous ses doigts, ne laissant pour trace de leur existence que ces principes médiats, ces corps indécomposés en lesquels tout se résout ; complexes, ils se modifiaient sous l'analyse même et prenaient des formes et des compositions toutes différentes de ce qu'ils étaient réellement quand ils faisaient partie de la substance vivante ».

Dans ces quinze dernières années, la chimie a subi une évolution profonde dans ses méthodes de travail, en même temps que ses conceptions théoriques s'enrichissaient d'un chapitre nouveau : la stéréochimie. Théorie nouvelle et modification des procédés étaient indispensables pour entreprendre l'étude de ces substances organiques que les anglais dénomment *fine chemical products*, alcaloïdes, parfums, pigments, albumines complexes élaborés dans les organes des animaux ou des végétaux.

Aujourd'hui, les grands linéaments de la chimie des huiles essentielles, de la chimie des terpènes, sont tracés. A la suite des maîtres qui ont éclairé ce chaos, Wallach, von Baeyer, Tiemann, Bouveault, Barbier, Bouchardat, etc., les chimistes ont appris à manipuler ces composés délicats,

---

(1) *Bull. soc. chim.*, 19, 1898, p. 1009. — (2) *Arch. d. pharm.*, 231, p. 603.
(3) De la science de la vie dans ses rapporte avec la chimie.

à les reconnaître, à les modifier, à les transformer les uns dans les autres. Ils peuvent maintenant en entreprendre la synthèse méthodique et raisonnée.

Pour connaître, de manière un peu approfondie, une branche de la chimie, pour y travailler surtout, pour y œuvrer avec fruit, il est indispensable de s'y spécialiser, de s'adonner à l'étude des méthodes de travail, de manipulation, des procédés d'identification applicables à la classe de corps envisagés. Il faut étudier par le menu le sens des actions, les déformations particulières que subissent, sous l'influence des réactifs généraux de la chimie, les divers groupes fonctionnels en raison des supports auxquels ils sont rattachés.

Besogne ingrate et difficile si l'on considère l'énormité des matériaux accumulés depuis une cinquantaine d'années. Qu'on jette un coup d'œil sur le 2e supplément du dictionnaire de Wurtz en cours de publication, ou sur le « Handbuch » de Beilstein dont la troisième édition est aujourd'hui achevée : quel amas de matériaux, de faits accumulés, de méthodes !

Comment extraire de là les renseignements utiles pour entreprendre des recherches dans cette branche spéciale de la chimie des terpènes ? Là, l'étude est compliquée encore par la multiplicité des noms affectés par divers auteurs à un même produit. La synonymie du seul hydrocarbure *pinène*, isolé à l'état plus ou moins pur d'un grand nombre d'essences regardé presqu'à chaque fois comme un individu chimique nouveau et baptisé en conséquence, comprend à elle seule plus d'une trentaine de noms. L'identification des alcools terpéniques a rencontré également de grandes difficultés, et tous les auteurs ne sont pas encore d'accord sur la dénomination à conserver pour chacun d'eux. De là, à côté de la réelle difficulté du sujet, un élément d'incertitude qui oblige à des lectures critiques souvent fort longues.

L'ouvrage dont nous avons cité le titre et les auteurs, en tête de ces lignes, arrive donc à son heure. Il était devenu indispensable pour tous ceux que ces composés intéressent à quelque titre que ce soit : chimistes occupés à des recherches de laboratoire, praticiens, producteurs ou consommateurs d'essences. Aux premiers, il servira de guide, fixant l'état actuel de la question (1) et traçant le choix des méthodes applicables à ces corps. Aux autres il sera tout aussi utile en leur apportant des données exactes sur la composition et les propriétés de leurs produits, les moyens de les essayer, d'en vérifier la pureté, enfin d'en perfectionner la fabrication.

Les auteurs, deux jeunes savants, élèves du maître Friedel, et un ingénieur-chimiste, distillateur d'huiles essentielles, se sont apparemment proposés ce double but, scientifique et pratique, en écrivant leur monographie, et ils méritent des éloges pour la façon dont ils l'ont rempli.

Après quelques pages de généralités sur les huiles essentielles, ils exposent la classification qu'ils ont adoptée pour la description des essences (2), classification qui rattache à une même famille, à un même groupe toutes les essences dont le constituant intéressant appartient à la même fonction chimique. Les auteurs ont vu, dans cette façon de procéder, l'avantage que les mêmes considérations analytiques s'appliquent à toutes les essences d'un même groupe.

Le chapitre suivant traite de l'examen des huiles essentielles, et décrit les méthodes générales pour leur essai : détermination des constantes physiques, de la solubilité dans l'alcool, du poids spécifique, pouvoir rotatoire, indice de réfraction, etc. Les méthodes spéciales sont exposées à propos de chacune des familles d'essences étudiées dans le corps de l'ouvrage.

C'est ainsi qu'au sujet des alcools terpéniques sont décrits en détail les procédés d'extraction et d'identification de ces alcools, leur dosage et celui des éthers.

La famille des essences dont le constituant principal est un alcool terpénique ou sesquiterpénique se subdivise en groupes :

Groupe du bornéol, groupe du linalol, groupe du géraniol et du citronellol, groupe de menthol, groupe des alcools sesquiterpéniques.

La description individuelle des essences de chaque groupe est précédée de l'histoire chimique de l'alcool principal et d'un exposé de ses réactions et transformations.

Le même ordre d'exposition est suivi pour les dix familles auxquelles se rattachent toutes les essences dont la composition est aujourd'hui suffisamment connue.

Dans une dernière classe se rangent les essences dont le constituant principal est encore à déterminer (3).

Le plan général et la méthode d'exposition suivis par les auteurs rendent l'ouvrage extrêmement commode à lire et à consulter. Les recherches y sont d'ailleurs facilitées par une table de matières analytique et un index alphabétique très complets.

---

(1) Les auteurs ont eu l'excellente idée de porter en tête de l'ouvrage les dates de tirage des différentes feuilles. Cela fixe, pour chaque chapitre, l'époque précise à laquelle s'arrête la documentation. — (2) *Moniteur scientifique*, 1897, p. 708.

(3) Ce chapitre, celui des essences *à sérier*, ne contient plus qu'une vingtaine de noms sur plus de 150 essences décrites dans l'ouvrage. C'est la proportion inverse de celle qu'on eût obtenue, dans un travail analogue, il y a dix ans seulement. Cette simple constatation permet de mesurer le chemin parcouru dans ce court laps de temps.

Dans la courte préface placée en tête de l'ouvrage de MM. Charabot, Dupont et Pillet, M. E. Grimaux écrit que ce livre est aussi remarquable par la clarté et la méthode que par le soin avec lequel les auteurs ont passé en revue tous les mémoires publiés sur le sujet ; et plus loin : « Tous ceux qui auront à le consulter verront que ce n'est pas un éloge de complaisance, et c'est en toute sincérité que j'en recommande l'étude aux chimistes ». Nous nous associons pleinement à ces éloges, et nous ajouterons que ce livre se recommande aussi aux industriels et commerçants en huiles essentielles. S'ils y rencontrent beaucoup de pages consacrées à des exposés scientifiques qui peuvent échapper à leur compétence, ils y trouveront aussi des données très pratiques, des indications utiles sur les méthodes d'analyse dont l'usage se généralise aujourd'hui et qu'il faut connaître et adopter sous peine de se trouver en état d'infériorité manifeste vis-à-vis de concurrents moins routiniers.

Les *Parfums artificiels*, par E. Charabot, Professeur d'analyse chimique à l'Institut commercial de Paris — 1 vol. in-18 de 300 pages, cartonné — prix 5 francs. Paris J. B. Baillière et fils.

Ce volume forme comme une sorte de complément à l'ouvrage précédent. Il est exclusivement consacré aux *parfums artificiels*, c'est-à dire à ceux qui s'obtiennent par synthèse, ou qui, par une série d'opérations chimiques, peuvent être isolés des principes qui les accompagnent dans les produits naturels pour être utilisés directement dans l'industrie de la parfumerie ou transformés en nouvelles substances odorantes.

Nous ne pouvons mieux faire, pour donner une idée des matériaux assemblés dans ce volume, que d'en résumer la table des matières.

Le chapitre premier est consacré aux composés nitrés, nitrobenzène ou essence de mirbane et muscs artificiels trinitrés et dinitrés.

Le chapitre II traite des composés à fonction alcool et éther. Il débute par des indications générales sur l'identification et le dosage des éthers et des alcools, l'extraction et la préparation des alcools terpéniques. Il décrit ensuite ces composés :

Bornéol et isobornéol, éthers du bornéol, essence artificielle de pin. — *Terpinéol* (Lilas, muguet, etc. — *Linalol*, acétate de linalyle (Bergamiol). — *Géraniol*. — *Citronellol*, succédanés de l'essence de roses (Rhodinol. Réuniol. Roséol). — *Menthol*. — *Alcool cinnamique* (jacinthe). — *Essences de fruits*. — *Ethers œnanthylique et œnanthique*, essences de cognac et de marc. — *Benzoates de méthyle et d'éthyle* (essence de Niobé). — *Cinnamate de méthyle*.— *Salicylate de méthyle* (essence de Wintergreen artificielle)

Le chapitre III est consacré aux phénols et éthers phénoliques, qui comprennent : Le *thymol*. — L'*eugénol et l'iso-eugénol* (essence d'œillets). — L'*anéthol* et *l'estragol*. — Le *safrol* et l'*iso-safrol*.— Le β-*naphtol-méthyl-éther* (Yara-Yara ou Néroline).— L'*éther éthylique* du β-*naphtol*.

Le chapitre IV décrit les méthodes d'identification, de dosage, d'extraction et de préparation des aldéhydes : *Citral*. — *Aldéhyde benzylique*. — *Aldéhyde toluique* (jacinthe). — *Aldéhyde cinnamique* (essence de cannelle artificielle). — *Aldéhyde salicylique* (essence de reine des prés). — *Vanilline*. — *Aldéhyde anisique* (aubépine). — *Pipéronal* (héliotropine).

Le chapitre V comprend les corps à fonction cétonique : L'*acétophénone*. — L'*irone* (principe odorant de l'iris). — L'*ionone* (violette artificielle). — *Pseudo-ionone*, α et β-*ionone*.

Un dernier chapitre est consacré à la *coumarine*.

Cette liste comprend, on le voit, tous les parfums artificiels aujourd'hui préparés et employés à un titre quelconque dans la parfumerie, la savonnerie ou la distillerie. Chacune de ces substances a été étudiée au point de vue de sa préparation, de son extraction, de son identification et de ses applications industrielles.

L'auteur, M. E. Charabot, qui s'est fait connaître par d'intéressantes publications sur les composés odorants, et qui a répété lui même bon nombre des expériences décrites dans son ouvrage, était particulièrement désigné pour écrire ce nouveau volume de l'encyclopédie de chimie industrielle. Au même titre que l'ouvrage sur les huiles essentielles, ce traité des parfums artificiels rendra service non seulement aux chimistes qui désirent se mettre au courant de la question et qui y trouveront réunis tous les documents souvent difficiles à rassembler, mais encore aux industriels qui auront le moyen de fabriquer des produits nouveaux appelés à un grand développement, enfin aux experts qui peuvent avoir à se prononcer devant les tribunaux sur les questions de propriété de brevets.

ELECTROCHIMIE

Etude sur la décomposition électrolytique des solutions aqueuses.

Par **M. L. Glaser**.

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, IV, p. 355).

La décomposition électrolytique de l'eau et sa formation ont occupé de nombreux chercheurs depuis le commencement de ce siècle ; cette étude offrait un très grand intérêt, car dans l'électrolyse d'un grand nombre de solutions il se forme aux deux pôles les éléments de l'eau. C'est Helmholtz qui le premier, a envisagé ce phénomène au point de vue théorique dans sa « Thermodynamique des réactions chimiques » et ses « Recherches sur l'électrolyse de l'eau » ; en se basant sur les principes de la thermodynamique, il calcula la force électromotrice nécessaire pour la décomposition de l'eau. Nous retrouverons ci-dessous et nous généraliserons sa formule en partant de la théorie osmotique.

En observant la formation des bulles gazeuses, il trouva que l'eau était décomposée, sous la pression atmosphérique, dès que la force électromotrice atteignait 1.6447 volt, tandis que la méthode plus sensible de la mesure des pressions lui fournit le chiffre 1,783 v. Il considère, du reste, dans son travail, la question comme encore ouverte et nécessitant de nouvelles expériences. Sokolow (1) déduisit de la polarisation des pointes de platine placées au voisinage des électrodes, que l'eau se décomposait faiblement déjà aux plus bas voltages. En employant un élément au chlorure mercureux, il ne constata qu'à la cathode une production de bulles gazeuses et n'étudia pas leur composition.

Le Blanc (2), à l'aide d'expériences très nombreuses et très précises, fit faire un grand pas à la question en démontrant que les formules qui permettent, d'après Nernst, de calculer la force électromotrice d'un élément composé d'nne façon quelconque peuvent aussi s'appliquer au cas inverse de l'électrolyse. Chaque ion en solution tend à y rester ; ce n'est qu'en appliquant une force électromotrice déterminée qu'on peut l'en séparer. Cette force est, pour une concentration et des électrodes données, une grandeur constante pour un ion donné.

Le phénomène inverse de la formation de l'eau dans l'élément à gaz hydrogène-oxygène a été surtout étudié par Smale (3), et il a trouvé pour cet élément la force électromotrice de 1,075 v.

L'équation d'où l'on déduit la force électromotrice de l'élément H — O, ou, si le phénomène inverse se produit, la force électromotrice qu'il faut employer pour séparer ces gaz, est :

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = RT\left(L\frac{P_1}{p_1} + L\frac{P_2}{p_2}\right).$$

P_1 et P_2 sont les tensions de solution des deux gaz, p_1 et p_2 les contre-pressions osmotiques des ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{=}{O}$ dans la solution.

S'il faut amener les gaz à une pression supérieure à 1 atmosphère, à la pression d_1 au lieu de d_0, il faudra encore fournir du travail. Ce travail sera pour un équivalent de gaz tonnant $\frac{3}{4}$ RT. L $\frac{d_1}{d_0}$.

Si l'on combine deux éléments à gaz hydrogène-oxygène, l'un avec un électrolyte dont la tension de vapeur est H_1 et l'autre avec un électrolyte dont la tension de vapeur est H_0, en couplant en sens contraire les deux éléments. un courant électrique traversera le système jusqu'à ce que les forces électromotrices des deux piles soient devenues égales. Soit $H_0 > H_1$, la solution de tension H_1 étant supposée la plus concentrée ; il est évident que la force électromotrice E_0 du second élément doit être plus petite que la force électromotrice E_1 du premier. En effet, dans le cas inverse, il se formerait, par le passage du courant électrique, de l'hydrogène et de l'oxygène dans la solution concentrée et de l'eau à partir de ces gaz dans la solution diluée. De cette façon, en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique, la solution concentrée tendrait à se concentrer encore plus et la solution diluée à se diluer. Or, il est possible d'annuler le phénomène qui produit le courant au moyen d'une distillation isothermique, en évaporant, de la solution concentrée, une certaine quantité d'eau qu'on laisse se condenser dans la solution diluée. Le travail nécessaire pour effectuer cette opération est, par équivalent électrochimique : $\frac{1}{2}$ RT . L $\frac{H_0}{H_1}$.

La formule des éléments à gaz s'écrira donc d'une façon générale :

$$\pi = RT\left\{L.\frac{P_1}{p_1} + L\frac{P_2}{p_2} + \frac{3}{4}L\frac{d_1}{d_0} - \frac{1}{2}L\frac{H_1}{H_0}\right\}.$$

P_1 et P_2 sont les tensions de solution des deux électrodes lorsque les deux gaz sont sous la pression d_0 et que la tension de vapeur de la solution est H_0. Soit A la force électromotrice de l'élément dans ces conditions.

$$A = RT\left(L\frac{P_1}{p_1} + L\frac{P_2}{p_2}\right),$$

d'où

$$\pi = A + RT\left(\frac{3}{4}L\frac{d_1}{d_0} - \frac{1}{2}L\frac{H_1}{H_0}\right).$$

(1) *Wied. Ann.*, *58*, 209.— (2) *Zeits. fur phys. chem.*, *8*, 299 et *12*. 332.— (3) *Zeits. für phys, chem.*, 1896.

PREMIÈRE PARTIE

Formation de l'eau dans l'élément hydrogène-oxygène.

Les recherches effectuées de ce côté ont eu pour but de vérifier les résultats obtenus par Smale (1) et d'en obtenir de nouveaux.

Chapitre I. — Méthode expérimentale

Smale opérait avec des éléments qu'il remplissait de gaz, puis laissait un certain temps sans y toucher afin de les former. On doit arriver aux mêmes résultats en employant, comme je le fis, un courant gazeux ininterrompu. On remplissait à moitié 5 ou 6 tubes en U avec l'électrolyte et l'on fermait les tubes avec des bouchons paraffinés. Chacun de ces bouchons était percé de deux trous servant à la circulation des gaz. Les éléments étaient ensuite réunis en batterie, toutes les électrodes hydrogène étant en contact avec une barre de cuivre, tandis que les électrodes oxygène aboutissaient à des godets isolés remplis de mercure. De cette façon on pouvait, soit coupler les éléments, soit effectuer des mesures sur chacun d'eux. On mesurait la force électromotrice par la méthode de compensation de Poggendorf. Les essais de Smale ont montré que l'on n'obtient les valeurs maxima que lorsque les électrodes ont une certaine surface ; on les choisit donc assez grandes. Les électrodes hydrogène, les plus constantes, avaient comme dimensions 5 × 50 millimètres, les électrodes oxygène 12 × 100 millimètres. Des essais ultérieurs montrèrent que la grandeur des électrodes ne joue aucun rôle. On put, avec des électrodes bien propres et bien platinées, obtenir les valeurs maxima avec 3 × 30 millimètres ; on ne les obtenait, il est vrai, qu'après un temps plus long que dans l'autre cas La chose principale est que les électrodes soient bien et régulièrement platinées ; on obtient ainsi des résultats concordants. Il est en tous cas nécessaire que les électrodes ne plongent pas entièrement dans l'électrolyte ; on n'obtiendrait que des données inexactes. Ce fait est surprenant, puisqu'il se dissout une certaine quantité de gaz dans le liquide, mais il semble que les gaz une fois dissous n'ont plus d'action et que l'élément n'absorbe l'hydrogène et l'oxygène que par le noir de platine. On préparait l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique et on le lavait à la potasse et au permanganate. L'oxygène employé était de l'oxygène comprimé commercial qu'on lavait à la potasse. Les deux gaz donnèrent dans l'élément H — O les mêmes valeurs que l'hydrogène et l'oxygène électrolytiques. Après que les gaz avaient traversé lentement la batterie, ils s'échappaient dans l'atmosphère par un tube de sûreté empêchant toute rentrée d'air.

La résistance du galvanomètre employé était de 16 ω. Il était beaucoup plus sensible qu'il n'est nécessaire pour ces mesures ; l'exactitude des résultats pour les éléments à gaz ne dépasse pas, en effet, 0,001 v. On fit un grand nombre de mesures en employant comme électrolyte des bases, des acides et des sels. La force électromotrice des éléments fut trouvée en moyenne 1,080 v. rapportée à un élément normal Clark du « physikalisch-technisch Reichsanstalt » à Berlin, dont la forme électromotrice était $1{,}4336 + 0{,}001\,(15 - t)$.

Pour obtenir les mêmes valeurs avec les solutions salines, il était nécessaire de les rendre faiblement alcalines ou acides ; on voyait alors disparaître les valeurs plus faibles observées aussi par Smale, et elles faisaient place au chiffre de 1,08 v. Cette addition n'était pas nécessaire pour les solutions salines à caractère acide, comme le sulfate d'aluminium, par exemple. Les solutions qui, par électrolyse, ne produisent pas de l'oxygène ou de l'hydrogène pur, donnèrent, pour la plupart, des forces électromotrices trop faibles.

Lorsqu'on met les deux électrodes d'un élément à gaz en contact avec l'air et qu'on le ferme un certain temps sur lui-même, sa force électromotrice devient nulle. Si l'on fait alors passer le courant gazeux, on observe un accroissement rapide jusqu'à 1,02 v. ; à partir de ce moment, la force électromotrice augmente lentement pour atteindre, au bout de 4 ou 5 heures, 1,08 v. et demeurer ensuite constante.

En mesurant, par rapport à l'électrode de calomel, le potentiel de l'électrode hydrogène et celui de l'électrode oxygène séparément, on trouve que l'hydrogène atteint, presque dès le début, sa valeur finale, tandis que le potentiel de l'oxygène croît lentement. Ceci peut s'expliquer par le fait que le noir de platine absorbe lentement l'oxygène. Si l'on ajoute à l'électrolyte une faible quantité d'une solution très diluée d'eau oxygénée l'élément se forme beaucoup plus rapidement. Il est probable qu'il se produit au contact du noir de platine une décomposition du peroxyde d'hydrogène, et que, dans ces conditions, l'oxygène est beaucoup plus facilement absorbé. Ses valeurs maxima sont beaucoup plus vite atteintes avec les bases qu'avec les acides, et j'ai trouvé, comme Smale, des forces électromotrices légèrement supérieures à la moyenne avec la potasse. On trouve, en effet, en moyenne, à la température ordinaire, 1,085 v. La soude n'offre pas cette exception.

Chapitre II. — Recherches sur la capacité

Les intéressantes recherches de Cailletet et Colardeau (2) ont montré que, sous une pression de 600 atmosphères, la capacité des éléments à gaz est considérablement augmentée. On peut se représenter très clairement, d'après leurs expériences, comment fonctionne un élément H — O. La force électromotrice est d'environ 1 v., elle croît légèrement avec la pression, comme le montre, du reste, la formule que nous avons donnée dans l'introduction. Tant que le gaz est en grande quantité dans l'éponge que forme le noir de platine, l'intensité du courant de décharge reste sensiblement constante, elle décroît ensuite rapidement.

(1) *Loc. cit.* — (2) *C. R.* **119**, 830.

Malheureusement, l'accumulateur se décharge de lui-même au bout d'un certain temps par le fait que les gaz diffusent dans l'électrolyte et forment de l'eau aux électrodes.

Revenons maintenant à nos mesures.

Essai 1. — Elément à gaz ordinaire rempli de soude normale. Débit $1,8 \times 10^{-4}$ amp.

Minutes	Volt	Minutes	Volt
0	1,080	75	0,927
4	0,952	135	0,920
8	0,937	200	0,916
10	0,934	300	0,914
40	0,930		

L'élément a fourni environ 3×10^{-2} ampères-minute. La force électromotrice décroît d'abord rapidement, puis demeure à peu près constante. On ne doit attribuer aucune influence à la résistance intérieure de l'élément, elle était en moyenne de 50 ω, ce qui implique une chute de 0,005 v.

En régénérant l'élément, on obtint la valeur primitive au bout de deux heures, comme le montre le tableau suivant :

Après 1/4 minute	0,967 volt	Après 20 minutes	1,039 volt
» 4 »	1,009 »	» 120 »	1,079 »
» 10 »	1,026 »		

Essai 2. — Débit $2,3 \times 10^{-4}$ amp.

Minutes	Volt	Minutes	Volt
0	1,079	55	0,786
2	1,003	209	0,769
5	0,831	600	0,760
10	0,820		

Essai 3. — Débit $4,2 \times 10^{-4}$ amp.

Minutes	Volt	Minutes	Volt
0	1,076	35	0,546
15	0,631	50	0,504
25	0,589	60	0,487
30	0,565	80	0,463

A partir de 0,463 v., la force électromotrice décroît plus lentement, on remarque dans la courbe figurative des forces électromotrices une portion presque parallèle à l'axe des abscisses. Les gaz ne peuvent pas saturer aussi rapidement les électrodes qu'ils en disparaissent par la réaction qui se produit aux pôles. Pour un faible débit il s'établit rapidement un équilibre, c'est-à-dire que les électrodes absorbent autant de gaz qu'elles en perdent Il en résulte que les gaz circulent très lentement dans l'électrode.

Chapitre III. — Coefficient de température de l'élément H — O

On installa dans un thermostat d'Ostwald un élément construit comme ceux décrits précédemment. On faisait passer le courant gazeux, on fermait ensuite les tubes abducteurs et l'on élevait lentement la température, puis, aux températures les plus hautes, on rouvrait les tubes, on faisait passer de nouveau les gaz et l'on refroidissait.

Des essais jusqu'à 90° furent effectués dans un vase à précipité placé lui-même dans un plus grand rempli d'eau chaude.

Dans un de ces essais on a obtenu les valeurs suivantes :

	Observé	Calculé	Différence
10°	1,090	1,090	— 0,000 volt.
30°	1,061	1,061	— 0,000 »
40°	1,046	1,047	— 0,001 »
60°	1,018	1,018	— 0,000 »
80°	0,988	0,989	— 0,001 »
100°	0,960	0,960	— 0,000 »

On trouve, comme coefficient de température pour cette série, 0,00144. C'est en admettant ce chiffre qu'on trouve les valeurs indiquées comme « calculé ».

On trouva comme coefficient de température, en prenant la moyenne des mesures faites avec six solutions différentes, 0,00143. *Smale trouve* 0,001416.

Chapitre IV. — Influence de la concentration de l'électrolyte

D'après la formule générale, la force électromotrice d'un élément à gaz à électrolyte concentré doit être plus élevée que si l'électrolyte est dilué. Comme terme de comparaison il faut indiquer les tensions de vapeur des solutions. D'après Tammann [1] la diminution de tension de vapeur est :

Pour une solution normale.	NaOH	22,8 mm.
» » 10 normale.	NaOH	314,0 mm.

A 100° on calcule que la différence entre deux éléments à gaz contenant ces deux solutions doit être de 0,009 v. Cette différence, déjà faible par elle-même, est encore diminuée du fait que l'élément « concentré » est plus lent à se former. Lorsque l'élément ordinaire a déjà atteint 1,09 v., celui-ci n'est encore qu'à 0,9 v. et la force électromotrice augmente de plus en plus lentement.

Essai 1. — 10. N. NaOH = 1,087 v.
N. NaOH = 1,080 v.

La différence n'est pas égale à celle que l'on calcule, mais l'expérience est si longue que je me suis contenté de constater cet accroissement.

Essai 2. — Les éléments sont tous traversés successivement par le même courant gazeux.

	0,5N KOH	4N KOH	8N KOH
Après 5 heures	1,082	1,085	1,060
» 15 »	1,082	1,086	1,087
» 20 »	1,082	1,085	1,088

L'accroissement est manifeste.

Avec une solution concentrée d'acide phosphorique, de poids spécifique 1,6, la valeur initiale était de 0,2 v., elle croissait continuellement, mais si lentement qu'on ne put obtenir la valeur finale. Il est probable que dans ce cas le liquide épais n'arrive pas en contact intime avec les électrodes ; celles-ci ne se mouillent peut-être pas du tout.

Chapitre V. — Essais avec d'autres dissolvants

On a étudié :

L'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide lactique, le chloroforme, l'alcool amylique, le benzène, le toluène, la glycérine, le sulfure de carbone et d'autres encore.

On ne put malheureusement trouver aucun dissolvant stable en présence de l'oxygène et de l'hydrogène dissous dans le noir de platine. Pour être complet, nous devons parler de ces essais. Les dissolvants qui tous n'étaient pas, à la vérité, exempts d'eau, étaient agités avec de la potasse, puis versés dans le tube en U. La potasse solide restait au fond du récipient. On fit aussi des essais avec des sels hydratés comme $K^2CO^3.2H^2O$ et $C^2O^4H^2.2H^2O$ et des déshydratants comme P^2O^5 et $CaCl^2$ qui tous donnèrent des résultats négatifs. On employait pour ces mesures un galvanomètre très sensible, car ces solutions conduisent très mal. Comme valeur maxima pendant le passage des deux gaz on a obtenu :

Acide lactique.	0,776 V.	très constant.
Alcool amylique	0,658 V.	très peu constant.
Alcool	0,610 V.	—
Ether	0,544 V.	—
Acétone	0,768 — 0,850 V.	
Glycérine	0,343 — 0,475 V.	valeur finale non atteinte.
Sulfure de carbone	0,290 V.	

Les autres dissolvants donnèrent des valeurs encore plus faibles.

Avec plusieurs solutions (alcool et acétone par exemple), on observait un dégagement gazeux dès qu'on y plongeait l'électrode platinée.

Chapitre VI. — L'eau oxygénée et l'élément H — O.

On sait qu'il se produit, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, de l'eau oxygénée en quantités variables [2]. On n'a pu encore décider si ce corps se forme par la réaction

$$H^2S^2O^8 + 2\,H^2O = 2\,H^2SO^4 + H^2O^2$$

ou par la combinaison de deux ions $\overline{OH}$ qui, ayant perdu leur charge électrique, se réunissent pour former le corps OH — OH. Si l'on ajoute à l'électrolyte, même une faible quantité d'eau oxygénée, on provoque une rapide formation de l'élément ; on observe en même temps que la force électromotrice devient de près de 0,01 v. supérieure à la normale.

(1) Ostwald. — *Stöchiometrie*, p. 733.
(2) Berthelot. — *C. R. 86*, 71. — Richarz. — *Pogg. Ann.*, [2], *31*, 912.

Au contraire, l'addition d'une forte quantité d'eau oxygénée (1 centimètre cube d'une solution à 2 %) diminue fortement la force électromotrice. Avec de l'acide sulfurique dilué on obtient 1,078 v. Après addition de peroxyde d'hydrogène, la valeur tombe à 0,757 v., puis remonte à 0,824 v. durant le passage des gaz et reste ensuite à peu près constante. Il s'agit évidemment, dans ce cas, d'une action secondaire sur l'électrode hydrogène.

Les mesures effectuées jusqu'ici confirment donc complètement les résultats de Smale. La formation d'eau dans l'élément à gaz est un phénomène réversible.

DEUXIÈME PARTIE

La décomposition de l'eau

Différents expérimentateurs ont trouvé, et leurs chiffres sont assez concordants, que le point de décomposition de l'eau acidulée est aux environs de 1,67 v.

Entre cette valeur et celle que fournit l'élément H-O, nous trouvons la différence considérable de 0,59 v. Il était étonnant que, bien que l'on n'eût pas observé de point de décomposition à 1,08 v., le procédé assez exact des éléments à gaz montrât que ce point devait exister. J'en conclus qu'il devait être peu accentué, et je me proposais tout d'abord d'étudier exactement les phénomènes qui se passent entre 0 et 1,67 v.

Chapitre VII. — Méthode expérimentale

On faisait passer le courant d'une batterie pouvant fournir 2, 4, 6, 8 ou 10 volts, dans un fil de diamètre constant, long de 1,2 mètres. On pouvait ainsi, grâce à un contact glisseur, obtenir une force électromotrice quelconque. A partir d'une des bornes du fil, le courant traversait la cuve électrolytique. La résistance du galvanomètre employé était de 8000 ω. Quant à la sensibilité, une déviation de 1 millimètre correspondait à un courant de $1,14 \times 10^{-9}$ amp. Une résistance variable placée en dérivation sur le galvanomètre permettait de diminuer la sensibilité. Un commutateur placé dans le circuit permettait de renverser le courant et servait ainsi à augmenter l'exactitude des mesures. On a aussi employé ce galvanomètre comme voltmètre en appliquant la méthode de compensation.

La correction de force électromotrice nécessitée par la résistance du galvanomètre a toujours été faite. Elle est, du reste, très faible, 0,0018 v. pour une déviation de 20 centimètres. L'accumulateur, servant de source de courant, avait une assez forte capacité, on le rechargeait après chaque série de mesures et l'on pouvait ainsi considérer la tension aux bornes comme pratiquement constante. Le fil de diamètre constant était étalonné de 0,05 en 0,05 volt. On n'avait pas besoin, de cette façon, de mesurer chaque fois la force électromotrice, condition très avantageuse pour les essais préliminaires. Les mesures isolées étaient répétées dès que les deux électrodes ne présentaient plus de différence de potentiel, ce que l'on obtenait facilement en les réunissant par un conducteur.

Chapitre VIII. — Mesures

On représentait graphiquement par une courbe les résultats obtenus. On portait en ordonnées les déviations, proportionnelles aux intensités, en abscisses les tensions.

Pour déterminer le point de décomposition on joignait deux à deux par deux lignes droites quatre points voisins, l'intersection des droites fournissait le point cherché. Les valeurs en dessous de ce point ont une tendance à décroître très rapidement et sont très peu constantes à l'inverse des valeurs supérieures. Comme électrolyte on se servait d'acide sulfurique décime-normal.

Il était surtout important de faire des mesures exactes au-dessous de 1,67 v., aussi employait-on, au lieu d'un tube en U et de deux fils de platine, un vase à précipités et deux électrodes de platine comme cuve électrolytique. On traitait les électrodes avec une solution de potasse, puis avec de l'acide azotique, enfin on les faisait bouillir avec de l'eau ; elles étaient alors bien nettes et l'on n'observait qu'une faible différence de potentiel en les plongeant dans l'acide sulfurique dilué.

Dans les essais suivants, les mesures étaient effectuées sitôt après l'ouverture du circuit. La surface de l'anode était de 30 mm. × 15 mm., celle de la cathode de 30 mm. × 5 mm. Le rapport des surfaces était donc de 3 : 1.

La marche de la courbe est la suivante :

Volt	Déviation (divisions)	$\frac{di}{de}$	Volt	Déviation (divisions)	$\frac{di}{de}$
0,060	0 31	3	0,780	16,54	40
0,141	0,70	5	0,880	18.50	20
0.242	1.29	6	0,930	19.20	14
0.330	2,30	12	0,980	19,70	10
0,440	4,00	16	1,020	20,0	8
0,545	7,05	29	1,100	23.5	44
0,658	11,50	40	1,185	30,07	77

On trouve vers 0,5 v. un accroissement rapide qu'on remarque aussi en considérant les valeurs $\frac{di}{de}$

qui indiquent la variation d'intensité par rapport à la variation de potentiel. L'accroissement est encore beaucoup plus sensible pour les dernières valeurs.

Graphiquement, on trouve que le point où commence cette augmentation de l'intensité est compris entre 1,07 et 1,08 v. C'est justement la valeur que nous donne l'élément à gaz. On est donc en droit d'admettre qu'à partir de ce point il se produit déjà une décomposition relativement notable de l'eau. On a donc vérifié par une mesure directe ce que Le Blanc ([3]) avait déjà trouvé dans son travail sur l'élément H — O. Il est évident qu'en comparaison du point 1,67 l'accroissement est faible, ce qui explique qu'il ait échappé aux expérimentateurs.

Nous avons donc prouvé que la formation et la décomposition de l'eau sont des phénomènes réversibles. Le chiffre de 1,08 volt est vérifié par des mesures, soit sur l'élément à gaz, soit du potentiel de décomposition.

La courbe des mesures effectuées sur l'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ N, présente à côté du point 1,67 volt une série d'autres particularités dont nous reparlerons dans la III[e] partie de ce mémoire. Un grand nombre de mesures effectuées sur des acides et des bases a montré d'une façon indubitable que c'est bien le point de décomposition de l'eau.

On trouve aussi un accroissement vers 0,5 volt, mais, en employant cette méthode, le phénomène est si peu précis et si variable qu'on ne put tout d'abord en donner une explication, qui fut cependant trouvée.

Pour étudier exactement les phénomènes qui se produisent à l'anode et à la cathode, on jugea important de réduire à un minimum l'influence de l'une ou de l'autre électrode.

Quand on emploie des électrodes de mêmes dimensions, les phénomènes de polarisation à l'anode et à la cathode s'additionnent et il devient difficile d'expliquer les courbes. Suivant le conseil de M. le Prof. Nernst, je rendis une électrode impolarisable en la choisissant très grande par rapport à l'autre. Dans la suite je désignerai la grande électrode, impolarisable, comme « électrode de travail », et l'électrode polarisable comme « électrode d'essai ».

Chapitre IX. — La cathode comme électrode d'essai

Comme anode on employait une lame de platine platinée, saturée d'oxygène au contact de l'air ; comme cathode un fil de platine long de 3 millimètres, soudé dans un tube de verre. Pour plusieurs expériences sur le même électrolyte, il n'est pas nécessaire de porter chaque fois au rouge le fil de platine. Si l'on passe à un autre liquide, il faut laver le fil à l'eau chaude, le traiter par l'acide nitrique concentré, le porter au rouge et le resouder dans le tube de verre. Ce tube était entouré d'un second tube de verre, de 10 millimètres de diamètre, fermé en haut par un bouchon dans lequel passait la cathode. De cette façon, la position du fil de platine était bien déterminée et la même dans chaque essai. La surface de l'électrode platinée était de 20 centimètres carrés, celle du fil de 4,7 mm². Avant chaque essai on lavait soigneusement la lame de platine ; on l'a platinée aussi à plusieurs reprises.

Pour étudier l'influence de la durée du passage du courant sur la courbe, les lectures furent faites après des temps divers.

Dans notre cas, on attendait 20 et 60 par secondes après l'ouverture du courant. On attendait ensuite que le galvanomètre fût revenu à zéro, ce qu'on facilitait en réunissant les électrodes par un conducteur, puis on continuait les mesures.

Comme électrolyte on employait de l'acide sulfurique normal.

Volt	n_1	n_2	$\frac{di}{de}$	Volt	n_1	n_2	$\frac{di}{de}$
0,050	0,02	0,02	»	0 580	0,90	0,90	2,6
0,112	0,10	0,10	1,3	0 700	1,40	1,02	1,0
0,160	0,12	0,11	2,1	0,800	1,90	1,50	4,8
0,280	0,15	0,15	0,3	0,900	1,70	2,20	7.0
0,350	0,30	0,30	2,1	1,100	6,00	4,50	11,5
0,425	0,50	0,50	2,7	1,290	14,20	10,25	30,3

D'après cette série, extraite d'un grand nombre de mesures, on peut fixer le point de décomposition à 1,06 volt. Là aussi on trouve, pour les premières mesures, un accroissement entre 0,580 et 0,700 v., bien qu'il ne soit pas très net. Il disparaît complètement dans les mesures effectuées au bout de 60 secondes. Une expérience faite sur de l'acide phosphorique normal fournit une courbe analogue ; le point de décomposition était 1,071 volt. Les valeurs obtenues au bout de 20 et de 60 secondes sont, il est vrai, différentes ; la courbe a cependant le même aspect et le point de décomposition ne varie pas.

Dans les recherches qui précèdent on a toujours admis que la grande électrode chargée d'oxygène conservait le même potentiel par rapport à la solution. Pour éliminer toute erreur de ce côté, on jugea préférable de ne jamais mettre en circuit l'électrode constante.

Pour mes essais sur les acides, il était facile de préparer une électrode de travail et d'employer l'électrode platinée comme électrode normale. Dans ce but on prépara une plaque de plomb de 100 × 50 millimètres comme pour servir à un accumulateur Planté, de façon à la recouvrir d'un enduit régulier de peroxyde. On plaçait alors, dans la cuve électrolytique, cette électrode de travail d'un côté, au milieu le fil de platine, et de l'autre côté l'électrode normale, de façon qu'elle ne fût pas dans le champ du courant électrique. Après chaque mesure on comparait l'électrode de travail à l'électrode

normale, et si leurs potentiels différaient, on en prenait la moyenne. De 0 à 1,2 volt l'électrode de travail restait constante à 0,001 volt près. Pour des forces électromotrices plus élevées, il se produisit de petites variations qui ne dépassaient pas 0,006 v. Nous indiquons ci-dessous une série effectuée sur de l'acide sulfurique $\frac{N}{10}$. Les lectures étaient faites immédiatement, une demi-minute et 1 minute après la fermeture du courant. On se servait pour apprécier exactement les temps d'un métronome battant la demi-minute.

Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_2}{de}$
0,050	0	0	0	»
0,200	0,1	0	0	0
0,265	0,2	0,1	0,1	1,5
0,350	0,7	0,6	0,6	5,9
0,420	1,3	1,25	1,25	9,3
0,515	1,7	1,45	1,25	2,1
0,550	1,5	1,20	1,10	— 7,1
0,655	1,7	1,40	1,35	1,9
0,750	2,0	1,70	1,55	3,2
0,800	2,15	1,82	1,65	2,4
0,848	2,30	1,95	1,75	2,7
0,900	2,40	2,02	1,95	1,4
0,982	2,50	2,10	2,00	1,0
1,020	2,90	2,50	2,30	1,1
1,100	27,0	27,0	13,2	181
1,170	56,4	44,0	38,5	386
1,285	92,8	81,8	77,2	330

Cette série, ayant été faite avec un soin particulier, permet une étude plus serrée. On voit que le courant ne croît pas lentement à partir de zéro, mais qu'il est régulier. Un courant appréciable commence à traverser la cuve à 0,200 v., il croît lentement jusqu'à 0,420 v., puis il se produit une faible diminution, de sorte que le quotient différentiel $\frac{di}{de}$ devient négatif. On sait qu'on peut attribuer à des courants de convection dus au gaz dissous le courant qui traverse la cuve au-dessous du potentiel de décomposition. Je n'ai pas étudié plus avant la diminution dont je viens de parler, l'estimant en dehors des limites de mon travail. Des essais ultérieurs m'ont prouvé que le phénomène ne se produit plus lorsque après avoir atteint 0,7 v., on recommence la série. Dans ce cas, la courbe est presque linéaire et son coefficient angulaire à peu près constant jusqu'à 0,6 volt. A partir de ce point on constate une variation plus forte.

Les valeurs obtenues sont un peu fortes, un peu supérieures à 1,08 volt. On peut néanmoins dire que *ce point est un point de décomposition évident et facile à déterminer expérimentalement.* Le premier effet du courant fait un peu trop dévier le galvanomètre ; les deuxième et troisième séries concordent mieux ensemble. Il vaut donc mieux ne pas faire la lecture tout de suite, mais attendre un certain temps.

Des essais effectués avec de l'acide sulfurique 0,001 N, 0,01 N, 0,1 N et normal donnèrent tous les mêmes valeurs, de telle sorte qu'on arrive au même résultat que dans la première partie de ce travail. La force électromotrice de décomposition de l'eau est à peu près constante quelle que soit la concentration. On fit quelques essais à diverses températures, mais déjà à 60° l'aiguille du galvanomètre se meut continuellement. On peut cependant constater, ce qu'on pouvait attendre, que le potentiel de décomposition diminue quand la température s'élève.

Bases. — On a étudié la potasse et la soude. On remarqua bientôt qu'on ne peut obtenir des valeurs constantes en employant l'électrode de plomb pour la potasse normale. On fut donc forcé de revenir à l'électrode platinée. Les lectures étaient faites au bout d'une demi-minute.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
0,120	0,30	»	0,700	13,8	38
0,200	0,85	7	0,800	16,5	27
0,250	1,50	13	0,900	18,7	22
0,300	2,00	10	1,000	21,2	25
0,350	3,05	21	1,100	23,7	25
0,402	3,90	17	1,200	29,0	53
0,500	5,80	20	1,300	34,0	50
0,600	10,0	42			

Là aussi on peut reconnaître une variation, mais elle est beaucoup moins nette. L'intensité de courant au-dessous du point de décomposition était déjà plus grande que pour l'acide sulfurique. L'augmentation à 0,6 volt est aussi à noter, elle devient très nette. D'où provient cette différence entre les acides et les bases? Quand on électrolyse de l'acide sulfurique dilué on peut, expérimentalement, en suivant la mé-

thode que nous venons d'employer, observer la formation de bulles gazeuses sur la pointe de platine très peu au-dessus de 1,08 v., déjà à 1,11 volt. Le produit de décomposition devient directement visible. Pour les bases fortes il ne se produit pas de bulles gazeuses à 1,2 et 1,3 volt ; pour la soude normale, le phénomène se produit à 1,38 v. Le dégagement d'hydrogène est donc beaucoup retardé. Or il existe beaucoup d'ions H dans l'acide sulfurique et relativement peu dans les bases. Nous arrivons ainsi à la règle fondamentale que nos essais ultérieurs ont toujours vérifiée.

Pour obtenir nettement le potentiel de décharge d'un ion, il faut que ce ion existe en quantité relativement grande dans l'électrolyte étudié.

Nos autres recherches sur les bases montrèrent que le point 1,08 v. est à peu près indépendant de la concentration. En étudiant une solution de soude 10 fois normale on obtint 1,095 v. Quand la concentration croît, le potentiel de décomposition s'élève ; ce fait concorde avec les expériences faites sur les éléments à gaz.

Sels neutres. — Le diagramme présente une courbure continue ; on pourrait parler d'un grand nombre de points de décomposition. Si, par exemple on étudie K^2SO^4, il se forme à une électrode l'acide, à l'autre la base : il en résulte une force contre électromotrice variable et l'on ne peut plus juger exactement de ce qui se passe au sein de l'électrolyte. Si l'on acidule ou si l'on rend alcaline la solution, on retombe sur les phénomènes précédents.

Chapitre X. — L'anode comme électrode d'essai

La cathode est, dans ce cas, l'électrode platinée chargée d'oxygène de l'air, nous devons donc admettre que dès le début un courant traverse la solution ; le travail à fournir n'est, il est vrai, que celui nécessaire pour ramener l'oxygène de la pression partielle de 1/5 atm. à la pression atmosphérique. Cette quantité est très faible ; elle correspond à 0,020 volt.

Acides. — Comme électrolyte on employait de l'acide sulfurique 0,1 N. La marche des essais est la même que la précédente. Ici aussi on faisait les lectures après des temps différents : 1° immédiatement après la fermeture du circuit ; 2° au bout d'une demi-minute ; 3° au bout d'une minute.

On a considéré comme nulles les premières déviations ; l'aiguille du galvanomètre déviait, au premier moment, de sa position, mais revenait ensuite au zéro.

Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_1}{de}$
0 050	0	0	0	»
0,121	0	0	0	»
0,170	0	0	0	»
0,215	0	0	0	»
0,380	0	0	0	»
0,492	0	0	0	»
0,600	0,2	0,1	0,1	2
0,650	0,3	0,1	0,1	2
0,710	0,5	0,1	0.1	3
0,800	0.6	0,75	0,5	11
0,896	5,9	3,9	3.1	55
0,980	15,2	10,6	8,2	111
1,085	42.4	28,5	22,8	259
1,150	58,0	41 5	34,5	240
1,223	75,6	58,5	51,0	241
1,325	99,0	92,0	85,0	229

En employant un galvanomètre plus sensible on voit que les valeurs croissent lentement jusqu'à 0,6 et qu'il se produit là un point d'inflexion accentué. Nous avons déjà fait remarquer ce point dans les courbes précédentes.

L'hypothèse que dès le début il se produirait un courant à travers l'électrolyte ne s'est pas trouvée vérifiée. Des essais de contrôle montrèrent que l'allure de la courbe est toujours la même. Pour diverses concentrations de l'acide on trouvera toujours comme valeur initiale 0,6 volt.

Bases. — On a obtenu des résultats très intéressants en étudiant des solutions de KOH et NaOH. Pour étudier les phénomènes au-dessous de 0,6 v., on se servit d'un galvanomètre très sensible (1.15 × 10^{-3} amp. = 1 millimètre de déviation). Après chaque mesure on agitait le liquide pour éviter des variations possibles de la concentration.

Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_3}{de}$
0,100	3,2	2,8	2,1	»
0,200	7 55	0,4	5,8	37
0,300	12,85	10,2	8.5	33
0,400	20,4	13,4	11,5	30
0,505	29,3	23,2	20,6	

Jusqu'à ce point la courbe croît à peu près proportionnellement à la force électromotrice. Dans le tableau précédent ces valeurs étaient considérées comme nulles.

0,590	454	465	475	54×10^{-2}
0,690	—	—	env 5000	90×10^{-3}

La valeur de la déviation à 0,590 v., croît lentement Pour 0,690 v., l'intensité du courant est d'environ 6×10^{-5} amp. En même temps des bulles d'oxygène se dégagent à la pointe. Le saut est plus net et caractéristique qu'aucun autre, et l'on peut placer exactement la point de décomposition à 0,59 volt; ce chiffre est corrigé de la valeur de $i \times r$, qui ici est assez importante. Comparons maintenant les données obtenues pour les acides et pour les bases. Dans les deux cas la courbe présente un point anguleux à 0 59 v., l'angle est presque droit pour les bases, moins accentué pour les acides. On peut aussi expliquer d'où provient cet accroissement de 0 5 à 0 6 v. Pour cela nous utiliserons la règle que nous avons donnée ci-dessus. Le potentiel pour lequel un ion perd sa charge électrique pour revenir à l'état neutre peut être déterminé d'une façon très nette si l'ion considéré existe en grandes quantités dans la solution.

Nous avons trouvé le point 0,59 soit pour les acides soit pour les bases. C'est donc un potentiel auquel se décharge un ion commun aux deux solutions. En outre, c'est un anion, et il doit exister en plus forte proportion dans la base que dans l'acide. Or, les anions ne peuvent être que les suivants :

a) dans l'acide sulfurique

$$\overset{-}{\mathrm{HSO}^4} \qquad \overset{=}{\mathrm{SO}^4} \qquad \overset{-}{\mathrm{OH}} \qquad \overset{=}{\mathrm{O}}$$

b) dans la solution de soude

$$\overset{-}{\mathrm{OH}} \qquad \overset{=}{\mathrm{O}}$$

En se basant sur une hypothèse développée par M. Küster, on peut admettre dans les solutions l'existence d'ions oxygène à charge double. D'après sa manière de voir, on se représente l'eau comme un acide bibasique très faible dont on peut séparer le premier ion hydrogène beaucoup plus facilement que le second

$$\mathrm{H^2O} = \overset{-}{\mathrm{OH}} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

$$\overset{-}{\mathrm{OH}} = \overset{=}{\mathrm{O}} + \mathrm{H}$$

On n'a cependant encore rien trouvé qui prouve l'existence d'un ion $\overset{=}{\mathrm{O}}$. Partout où l'oxygène entre en réaction dans les phénomènes électrochimiques, il agit, à ce que l'on a supposé jusqu'ici, seulement comme ion hydroxyle.

Dans les deux solutions il n'y a donc comme ions communs que les anions de l'eau, mais les ions hydroxyle existent en beaucoup plus grand nombre dans les solutions basiques que dans l'acide sulfurique dilué.

Nous devons donc admettre que c'est à 0 59 v. que l'ion $\overset{-}{\mathrm{OH}}$ se sépare. Dès qu'il a perdu sa charge, ne pouvant subsister à l'état de groupe OH libre il se combine à lui-même suivant l'équation :

$$4\,\mathrm{OH} = 2\,\mathrm{H^2O} + \mathrm{O^2}.$$

Nous avions admis précédemment que l'oxygène se séparait au potentiel zéro, puisque nous employions une électrode chargée d'oxygène de l'air. De cette façon nous trouvions que le potentiel néécessaire pour la séparation de l'hydrogène était de 1,08 volt. Ces deux valeurs s'ajouteront dans le cas où l'on emploie des électrodes de même grandeur. Pour obtenir le point de décomposition on doit additionner les valeurs qui correspondent à l'hydrogène et à l'hydroxyle. *C'est ainsi qu'on trouve pour les acides et pour les bases la même valeur*, 1,67 *volt.*

Ce point est connu depuis longtemps. Helmholtz, Le Blanc et d'autres l'ont trouvé dans leurs recherches sur le potentiel de décomposition.

Il faut donc comprendre ainsi le phénomène ; d'un côté l'ion $\overset{+}{\mathrm{H}}$ passe de l'état électrique à l'état neutre et de l'autre côté le même fait se passe pour l'ion $\overset{-}{\mathrm{OH}}$. Mais on a constaté en outre, et d'une façon évidente, un dégagement d'hydrogène déjà à 1,08 v., il faut donc que des anions se soient aussi séparés à l'anode. L'ion hydroxyle n'a pu cependant perdre sa charge électrique ; cela ressort des conditions que nous avons exposées et qui sont indispensables à ce phénomène. *Il ne reste donc plus qu'à admettre que, dans ce cas, c'est l'ion oxygène à charge double qui s'est séparé.* On peut admettre sans rien changer à notre raisonnement qu'il perd sa double charge, ou, ce qui est moins vraisemblable, qu'il n'en perd que la moitié.

Nous pouvons donc parler de deux points de décomposition de l'eau : le premier à 1,08 v., le second à 1 67 v. Ceci nous explique le processus qui a lieu dans l'élément à gaz. L'oxygène, par l'intermédiaire du noir de platine, passe dans la solution à l'état d'ion à double charge, c'est pourquoi la force électromotrice de cet élément est de 1,08 volt. Le phénomène peut se représenter par l'équation :

$$2\,\overset{-}{\mathrm{H}} + \overset{=}{\mathrm{O}} = \mathrm{H^2O}$$

C'est le processus simple de la formation de l'eau à partir de l'oxygène et de l'hydrogène.

Il est certain qu'il existe très peu d'ions $\overset{=}{\mathrm{O}}$ dans les solutions, c'est pour cela que ce point est si

peu apparent ; pour le trouver, il fallait la combinaison d'une très grande électrode avec une autre très petite. Par contre, il existe relativement beaucoup d'ions $\overset{-}{OH}$, aussi même dans la décomposition de l'eau acidulée. Tout le phénomène se réduit à ce que des ions $\overset{+}{H}$ se déchargent à la cathode et des ions $\overset{-}{OH}$ à l'anode, ceux-ci pouvant donner lieu à des actions secondaires après leur décharge. D'une façon analogue, dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, l'ion $\overset{=}{O}$ doit se séparer plus facilement que l'ion $\overset{-}{Cl}$ et celui-ci plus facilement que l'ion $\overset{-}{OH}$. Grâce à la proportion où il existe, c'est du chlore qui se formera, la concentration en $\overset{=}{O}$ étant très faible.

Résumons les résultats obtenus jusqu'ici :

La valeur obtenue pour l'élément à gaz se retrouve dans la décomposition de l'eau ; la formation et la décomposition de l'eau sont des processus strictement réversibles.

On est en droit d'admettre deux points de décomposition de l'eau. Il semble nécessaire de supposer, pour éclaircir ces phénomènes, l'existence d'ions oxygène à charge double.

TROISIÈME PARTIE

Décomposition des corps dissous.

Nous avons déjà fait remarquer qu'alors même qu'on dépasse 0,6 v. il ne se produit pas de dégagement gazeux certain à la petite anode de platine, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué. De même, à la cathode, dans l'électrolyse des bases, bien qu'il existe un point anguleux à 1.08 volt, la production de gaz ne commence qu'au-dessus de 1,5 v. Pour étudier ce qui se passe au-dessous de 1,08 volt, il fallut modifier la méthode et en particulier employer un galvanomètre beaucoup moins sensible, le courant qui traverse la solution étant relativement assez intense. La sensibilité du galvanomètre employé était de 32×10^{-5} amp. pour 1 millimètre de déviation. Le Blanc [1] a pu déterminer, à côté du point de décomposition de l'eau. celui de sels métalliques en solution. Ce point est particulièrement net, c'est le potentiel de la cathode par rapport à la solution. Quand la décomposition s'effectue, il est égal au potentiel que prendrait une électrode du métal considéré plongée dans la solution. On en conclut que chaque ion, anion ou cation est affecté d'un potentiel qui doit être dépassé pour que cet ion se dépose. Comme, au point de décomposition, les ions se séparent par couples, la force électromotrice à appliquer est la résultante de deux potentiels. Ce n'est que lorsque cette résultante est atteinte ou dépassée que l'électrolyse devient constante.

Si ce potentiel est plus élevé pour un ion positif donné que pour l'ion hydrogène, c'est ce dernier qui passera d'abord à l'état neutre. C'est le cas d'une solution d'où le courant électrique ne précipite pas le métal. Ce sont ces phénomènes que nous allons maintenant étudier.

Comme cuve électrolytique on employait un grand verre à précipités dans lequel plongeait une lame de zinc amalgamé (20 × 10 centimètres). Ce verre était mis en communication avec la cuve employée précédemment par un siphon de 8 millimètres de diamètre. La grande électrode platinée était placée comme auparavant en dehors du champ du courant. Bien qu'on puisse penser que la résistance de la cuve était trop grande. on a obtenu dans tous les cas d'une façon exacte le point 1,08 v. On a du reste mesuré la résistance et fait la correction nécessaire. Pour les acides on employait, au lieu de lame de zinc, la plaque de plomb déjà décrite.

Il fallait tout d'abord prouver que s'il n'existe en solution qu'une espèce d'anions ou de cations, il n'existe aussi qu'un point de décomposition, et que, si la méthode est exacte, on n'en peut observer qu'un.

CHAPITRE XI. — Egalité du nombre de points de décomposition et du nombre d'espèces d'ions existantes

Dans les solutions aqueuses il existe toujours un cation $\overset{+}{H}$. L'acide sulfurique dilué a le même cation ; la courbe, à la cathode, ne doit donc présenter qu'un point d'inflexion à 1,08 volt et au dessus posséder une courbure uniforme. Le tableau suivant, dans lequel les lectures furent faites au bout d'une demi-minute et d'une minute montre d'une façon très nette qu'à partir de 1,08 volt la courbe prend presque l'aspect d'une droite inclinée sur l'axe des abscisses. On le voit aussi en examinant les valeurs du quotient $\frac{di}{de}$. Au-dessous de 1,08 volt les écarts sont à peu près de l'ordre des erreurs d'expérience.

Volt	n_1	n_2	$\frac{di_2}{de}$	Volt	n_1	n_2	$\frac{di_2}{de}$
0,163	0	0	»	1,200	72,1	73,3	444
0,285	0,1	0,1	1	1,430	190.0	186,9	499
0,400	2,16	2.6	17	1.580	271,4	268.2	540
0,610	2,64	2,60	27	1,740	357,3	353.3	536
0,710	2,64	2,40	— 2	1,935	462,1	452,4	508
0,910	2.88	3,55	0,8	2,110	559,2	544,1	525
1,050	7,4	7,30	34	2,290	652,0	639,0	527

(1) *Loc. cit.*

CHAPITRE XII. — Potentiel de décharge des anions.

Si nous considérons la polarisation de l'oxygène dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué, nous voyons que la courbe s'élève lentement entre 0,59 et 0,9 volt et que là elle présente un point anguleux marqué. A partir de celui-ci elle croit rapidement. C'est aussi à ce moment que se produit un dégagement d'oxygène gazeux.

Nous n'avons comme anions que $\overline{HSO}{}^4$ et $\overset{=}{SO}{}^4$ et c'est à l'un d'eux qu'il faut attribuer ce point. Dans l'acide sulfurique dilué $\left(\frac{1}{10}\text{ normal}\right)$ il n'existe qu'une faible proportions d'ions $\overline{HSO}{}^4$; le point d'inflexion est suffisamment marqué pour qu'on le rapporte à un ion abondant, c'est-à-dire à l'ion $\overset{=}{SO}{}^4$. Le mode de préparation de l'acide $H^2S^2O^8$ parle en faveur de cette manière de voir. Il est naturel, en outre, que l'ion $\overset{+}{H}$ qui se porte à la cathode se sépare difficilement à l'état d'ion $\overline{HSO}{}^4$ à l'anode ; donc il faudra une force électromotrice plus considérable pour lui que pour l'ion $\overset{=}{SO}{}^4$.

Pour trancher complètement cette question, on étudia le sulfate de magnésium acidulé d'acide sulfurique. On sait en effet que dans une solution de sulfate il existe beaucoup d'ions $\overset{=}{SO}{}^4$ et très peu d'ions $\overline{HSO}{}^4$. Le potentiel trouvé fut exactement 0,87 volt. On ne peut dire si cet anion perd à la fois des deux charges ou s'il n'en abandonne qu'une : dans le premier cas il réagirait suivant l'équation :

$$2SO^4 + 2H^2O = 2H^2SO^4 + O^2.$$

Pour trouver ensuite le point correspondant à l'anion $\overline{HSO}{}^4$ on prit une solution 8 fois normale d'acide sulfurique qu'on satura de $KHSO^4$. En effet les ions $\overline{HSO}{}^4$ sont relativement nombreux dans l'acide sulfurique concentré et le bisulfate se dissocie en ions $\overset{+}{K}$ et $\overline{HSO}{}^4$.

Bien que, par électrolyse, on remarqua que l'oxygène ne commençait à se dégager en abondance qu'un peu au-dessous de 1,6 v., ceci ne peut être attribué ni aux ions $\overset{=}{O}$ très peu nombreux, ni aux ions $\overline{OH}$ et $\overset{=}{SO}{}^4$ qui sont dans ce cas en proportion beaucoup plus faible que les ions $\overline{HSO}{}^4$, c'est donc grâce à ces derniers que l'électrolyse se produit.

On employait, comme électrode de travail, la lame de plomb déjà décrite et on la comparait continuellement à une électrode chargée d'oxygène. On faisait les lectures au bout de une demi-minute.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,018	0,95	»	1,578	2,50	5,6
1,276	1,25	1,2	1,643	4,00	23
1,350	1,40	2,0	1,763	7,05	25
1,408	1,55	2,6	1,850	9,20	25

Le point anguleux est très net et se trouve à 1,57 volt. Des mesures de contrôle confirmèrent ce résultat. Les ions $\overline{HSO}{}^4$ se séparent donc plus difficilement que les ions $\overset{=}{SO}{}^4$, la même chose a lieu pour les ions $\overline{OH}$ et $\overset{=}{O}$. Il n'existe pas d'autre ion dans les solutions diluées ou concentrées d'acide sulfurique. Nous pouvons dès lors assigner un potentiel de décharge à chaque ion. En posant $\overset{+}{H} = 0$ nous obtenons les valeurs suivantes :

$$\overset{=}{O} = 1{,}08 \text{ volt} \qquad \overset{=}{SO}{}^4 = 1{,}95 \text{ volt}$$
$$\overline{OH} = 1{,}67 \text{ »} \qquad \overline{HSO}{}^4 = 2{,}65 \text{ »}$$

La dernière valeur n'est pas rapportée à une solution normale, mais à une solution 8 fois plus concentrée, la correction est du reste insignifiante.

Au-dessus de 2,7 volt on ne trouve plus de point anguleux. Naturellement en appliquant des forces électromotrices plus élevées, les électrodes s'échauffent et l'allure de la courbe change. *On comprend maintenant pourquoi la force électromotrice maximum de polarisation de l'acide sulfurique dilué est d'environ 2,7 volt.* Au-dessus de cette valeur rien n'empêche un ion quelconque existant dans ces solutions de se précipiter. On peut traiter les autres acides et les bases comme l'acide sulfurique ; c'est

un nouveau champ d'exploration ouvert. En perfectionnant la méthode on pourra arriver à rendre la mesure de ces points plus facile, de sorte qu'il n'est pas impossible qu'on arrive à effectuer en peu de temps, par des mesures des potentiels de décharge, des analyses de métaux.

En additionnant les valeurs obtenues pour l'anion et le cation et en tenant compte de la concentration, on calcule le point de décomposition, qui est surtout important pour l'électrochimie industrielle.

Si tout ce que nous avons avancé est exact, on doit trouver pour les cations aussi des points anguleux comme pour les anions.

CHAPITRE XIII. — Potentiel de décharge des cations

Les bases, surtout, sont propres à ce genre de recherches. On utilise comme électrode de travail une lame de zinc amalgamé ; le peroxyde de plomb est en effet soluble dans les alcalis.

Pour les bases, les conditions sont plus simples que pour l'acide sulfurique. En effet il n'entre en considération que deux cations, dont l'un, l'ion hydrogène, a un potentiel connu, égal à 1,08 v. Pour les bases, on devra donc trouver, outre le point anguleux 1,08, un second point à partir duquel la courbe devient une droite.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,68	2,60	»	2,380	10,41	12
1,770	3,30	8	3,920	23,45	»
1,940	5,20	11	4,135	32 27	13
2,135	7,43	11	4,440	36,0	12

Cette série fut effectuée sur une solution normale de potasse. Nous ne citons pas les mesures entre 2,38 et 3,92 volts ; le coefficient $\frac{di}{de}$ varie entre 10 et 14, on n'observe donc pas d'inflexion nouvelle. Les points cherchés sont donc 1,08 et 1,68 volt.

On entreprit alors d'étudier les solutions de potasse au point de vue de l'influence de la concentration.

Voici les résultats obtenus avec une solution 10 fois normale de potasse ; les lectures ont été faites au bout d'une minute.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
0,401	0,31	»	0,946	0 82	0,5
0 450	0,37	1,2	1,086	1,00	1,3
0,536	0,42	0,6	1,194	2,46	14
0,676	0,60	1,3	1,294	4,02	16
0,716	0,70	2,5	1,389	14,40	109
0,790	0,75	0,7	1,551	37,50	143

Une mesure de contrôle fournit le même résultat. A partir de 1,55 la courbe devient linéaire. Le point anguleux déterminé graphiquement est situé à 1,32 volt. Si ce nombre est bien propre à l'ion potassium, il doit non pas rester constant, mais croître avec la dilution.

Avec une solution 8 fois normale de potasse la courbe a le même aspect, mais le point anguleux se place à 1 38 v.

La moyenne de plusieurs mesures sur une solution normale donna 1,40 volt.

Pour la potasse $\frac{1}{8}$ normale le point anguleux est déjà moins saillant, il y a en effet beaucoup moins d'ions $\overset{+}{K}$ en solution. Dans ces essais sur des solutions diluées, il faut attendre un peu entre chaque mesure et faire des lectures après des temps différents. Si l'on fait la lecture immédiatement on obtient toujours des nombres trop élevés. Dans l'essai suivant les lectures ont été faites au bout d'une minute.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,183	1,80	»	1,460	5,89	22
1,250	2,48	10	1,532	8,08	31
1,330	3,64	14	1,638	11,70	34
1,391	4,40	13	1,850	19,0	35

Le point anguleux a pour abscisse 1,45 volt.

Solution de potasse 1/80 normale, les lectures ont été faites au bout de 2 minutes.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,300	1,43	»	1,533	2.70	7.9
1,355	1,58	2,7	1.619	3,55	9,8
1,426	1,85	3,8	1,702	4,35	9,6

La courbe s'est beaucoup régularisée, les déviations du galvanomètre sont faibles, et par conséquent les erreurs d'observations assez importantes. On peut encore reconnaitre un point anguleux vers 1,46 volt. En résumant les résultats obtenus on trouve :

KOH	10 N	1,32 volt	KOH	1/8 N	1,45 volt
»	4 N	1,38 »	»	1/80 N	1,46 »
»	N	1,40 »			

Le point angulaire trouvé est donc bien caractéristique pour l'ion $\overset{+}{K}$. Plus la dilution est grande, plus le potentiel est élevé.

On ne peut décider si le potentiel auquel l'ion $\overset{+}{K}$ perd sa charge est celui où se sépare une combinaison de potassium et d'hydrogène, ou bien où se forme un alliage avec le platine, alliage qui se décomposerait aussitôt en platine, hydrogène et potasse.

Soude. — Les valeurs doivent être plus faibles que pour la potasse pour des solutions de même concentration, car la tension de solution du potassium est certainement plus forte que celle du sodium. Pour une solution normale on doit donc obtenir un chiffre inférieur à 1 4 v. Voici les résultats des mesures sur une solution 5 fois normale de soude. Les lectures ont été faites au bout de 2 minutes. Le point 1 08 était peu net, cependant la courbe était devenue rectiligne. Le second point anguleux est située à 1,28 volt.

Volt.	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,124	1,05	»	1.350	13,90	119
1,280	2,60	28	1,376	17,03	120
1,233	4,08	28	1,420	22.80	107
1,300	7,95	58	1,428	31,50	127

Avec des solutions de concentrations diverses on obtient des courbes analogues. Voici les points obtenus :

NaOH	5 N	1,278 volt
»	N	1,32 »
»	1/8 N	1,35 »

Toutes les mesures précédentes ont été effectuées à la température ordinaire.

Pour l'étude des autres bases, qui toutes sont peu solubles, on a dû se borner à étudier les solutions concentrées, se plaçant ainsi dans les conditions les plus favorables pour ce genre de recherches.

Hydrate de baryum. — Pour augmenter le nombre des ions $\overset{++}{Ba}$ en solution, on additionnait une solution saturée de baryte de chlorure de baryum, en employant toujours un excès de baryte. D'après la loi des masses le chlorure de baryum n'introduit pas de modification importante.

On obtient comme potentiel de décomposition 1 185 volt pour cette solution. Ce point étant très voisin du point de décomposition de l'eau, les mesures doivent être faites avec beaucoup de soin.

Hydrate de strontium. — On procéda comme pour la baryte ; du reste la courbe a la même allure. Le point anguleux se trouve à 1.20 volt Les potentiels de décharge de la baryte et de la strontiane sont donc très voisins, comme du reste les propriétés chimiques de ces corps. Des recherches effectuées à 0° donnèrent à peu près le même résultat qu'à la température ordinaire. Il est probable que le potentiel de décharge décroît en même temps que la température, mais qu'il y a compensation par le fait qu'une forte proportion de baryte se sépare par cristallisation et qu'ainsi la concentration des ions diminue.

Hydrate de magnésium. — Cet hydrate est encore moins soluble que les précédents. On agitait $Mg\,OH)^2$ avec de l'eau et on ajoutait du sulfate de magnésium en excès. Pour plus de sûreté on ajoutait quelques gouttes d'une solution diluée de potasse.

D'après la série suivante, où les lectures ont été faites au bout d'une minute, le point anguleux est situé à 1,40 volt. Des expériences de contrôle ont donné 1,395 volt.

Volt	n	$\frac{di}{de}$	Volt	n	$\frac{di}{de}$
1,022	1,10	»	1,355	3.00	9,8
1,048	1,15	1,9	1,448	5,60	28
1,145	1,55	4,1	1,500	8.50	56
1,200	1,80	4,6	1,550	11,75	65
1,242	2,02	5,2	1,601	14,50	54
1,289	2,35	7,0			

Hydrate de calcium. — Ce corps, préparé à partir du marbre blanc, était agité avec de l'eau, on chauffait un peu la solution saturée et on l'additionnait de chlorure de calcium solide. La courbe a la même allure que celle de la chaux, le point anguleux est seulement plus bas, à 1,33 volt. L'examen de ces solutions saturées ne fournit pas de valeurs aussi précises que la soude et la potasse. Par le passage du courant il se forme toujours un revêtement d'hydrate sur la pointe qui sert de cathode, et, de ce chef, il peut se produire des complications.

Chapitre XIV. — Récapitulation

Il eût été nécessaire, pour se rendre mieux compte des faits, de pouvoir rapporter toutes ces données à des solutions de même concentration, normales, par exemple. Admettons la valeur 1,32 volt pour une solution dix fois normale de potasse. Quelle sera cette valeur pour une solution normale ? Le nombre des ions $\overset{-}{OH}$ et celui des ions $\overset{+}{K}$ est devenu dix fois moindre. La force électromotrice à appliquer devra être de $\frac{RT}{n_e \times \varepsilon_0}$ 410 = 0,058 volt plus élevée, soit pour l'ion $\overset{+}{K}$, soit pour l'ion $\overset{-}{OH}$. Nous voyons immédiatement que les valeurs calculées et observées ne concordent pas pour les solutions diluées. On a constaté un accroissement. mais il aurait dû être plus considérable.

On ne peut donc utiliser ces formules pour effectuer les réductions jusqu'à ce que la cause de ces divergences soit connues. Nous nous contenterons donc de donner les chiffres suivants, en utilisant les solubilités admises par Kohlrausch [1].

KOH N.	1,40 volt		$Ca(OH)^2$ 0,02 N.	1,33 volt	
NaOH N.	1,315 »		Ba OH)² 0,22 N.	1,185 »	
$Mg(OH)^2$ 0,0002 N.	1,395 »		$Si(OH)^2$ 0,63 N.	1,20 »	

Tous ces points sont situés au-dessus du point de décomposition de l'eau, mais déjà ceux du baryum et du strontium en sont très voisins.

On voit donc que c'est la faible solubilité des hydrates qui nous empêche de séparer ces métaux de leurs solutions. Si tous ces hydrates étaient aussi solubles que la soude et la potasse, on pourrait séparer de leurs solutions ces ions positifs plus facilement que l'ion hydrogène toujours existant. Une augmentation de pression agirait dans un sens favorable, puisqu'elle accroîtrait la tension de solution de l'hydrogène, sans faire varier celle des métaux.

Quand on étudie les conditions sous lesquelles on peut précipiter un métal de sa solution, *il faut considérer, outre la tension de solution du métal, la solub lité de son hydrate.* En outre, nous pouvons examiner à un nouveau point de vue la question de savoir si l'eau est décomposée d'une façon primaire ou secondaire. Considérons, par exemple, une solution de potasse. Déjà, à partir de 1,08 v. il se dégage de l'hydrogène. Mais ce n'est que lorsque l'on arrive au point où les ions potassium se déchargent qu'il se produit une électrolyse énergique. Il y a deux phénomènes qui se produisent à la cathode : il se forme de l'hydrogène, d'abord par décomposition primaire, ensuite en bien plus grande proportion par réaction du potassium sur l'eau. Le même fait se produit à l'anode dans l'électrolyse de l'acide sulfurique ; le dégagement gazeux ne devient important que lorsque l'on a atteint le point ou les ions $\overline{\overline{SO^4}}$ ou $\overline{HSO^4}$ se déchargent.

Comme résultat principal de la IIIe partie de ce travail, nous pouvons enregistrer le fait que, si la décomposition primaire de l'eau est possible en principe, en réalité, pour des courants de quelque intensité, c'est une réaction secondaire qui a lieu.

Sur la préparation électrolytique de l'acide perchlorique et de ses sels.

Par **M. F. Forster.**

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, IV, p. 373).

L'auteur a déjà montré [2] que lorsqu'on électrolyse une solution basique d'un iodate alcalin, il se produit une réduction à l'anode. Il n'en est pas de même pour les chlorates, au moins si l'on emploie une cathode de platine, de plomb, de cuivre, de zinc ou de nickel. En employant une cathode de fer ou de cobalt, on peut cependant réduire électrolytiquement les chlorates en chlorures. Nous ne traiterons ici que de l'électrolyse en solution neutre ou acide ; dans ce cas, le chlorate est oxydé en perchlorate, fait déjà observé en 1816 par Stadion. et en 1847 par Kolbe.

Pour étudier l'influence des diverses conditions extérieures sur l'oxydation qui se produit, on électrolysait 100 centimètres cubes d'une solution de titre déterminé entre deux électrodes de platine de 12 centimètres carrés de surface : le tout était placé dans un cylindre de verre fermé par un bouchon hermétique, au travers duquel passait, outre les fils conducteurs, un tube de verre destiné au dégagement des gaz. On analysait le gaz dégagé concurremment avec celui qui se formait dans un voltamètre à gaz placé dans le circuit. D'après la teneur en oxygène des deux gaz on déterminait quel était le pour cent du courant utilisé pour l'oxydation. Les rendements exprimés en pour cent du rendement théorique, obtenus dans diverses conditions, sont indiqués dans le tableau suivant. Les densités de courant sont exprimées en ampères par décimètre carré.

---

(1) *Sitzungsberichte der königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften*, 1898.
(2) *Zeits. für Elek.*, II, 270.

Température	17°-20°								75°		
Densité de courant	16,6		8,3		4,1		0,83		16,6		8,3
Durée de l'expérience	5'	3/4 h	10'	1h 1/2	20'	3 h.	2 h.	4 h.	5'	3/4 h.	10'
Rendement avec une solution à 5 o/o $KClO^3$	75	64	64	65	»	»	33	43	»	»	0,0
Rendement avec une solution à 4,2 o/o $NaClO^3$	75	69	63,5	63,5	63	56	»	»	»	»	»
Rendement avec une solution à 17 o/o $NaClO^3$	89	90	83	88	67	83	50	46	13	8	»
Rendement avec une solution à 6,5 o/o $HClO^3$	»	»	79	87	»	»	»	»	»	»	»

Les solutions de chlorate de soude et de potasse employées étaient neutres, celles du premier contenaient un peu de sel marin qui se transforme en chlorate, puis en perchlorate, sans troubler le phénomène. On a choisi les concentrations de façon que les solutions de chlorate de soude soient équivalentes ou quatre fois équivalentes à celle de chlorate de potasse à 5 %. La solution d'acide chlorique était à peu près deux fois équivalente à celle de chlorate.

Au bout de peu de temps d'électrolyse, le perchlorate peu soluble se précipitait de la solution de chlorate de potasse à l'anode. On peut aussi préparer ce sel en additionnant de chlorure de potassium une solution de perchlorate de soude ou d'acide perchlorique. Le sel obtenu ainsi à partir de l'acide perchlorique perdait au rouge 45,9 % de son poids ; le sel $KClO^4$ doit en perdre 46,2 %.

Le tableau précédent montre que pour des densités de courant par trop faibles, le rendement croît en même temps que la concentration. Du fait de la faible solubilité du chlorate de potasse à basse température et du fait que l'on ne peut, dans ce cas, employer des solutions chaudes, il est préférable de se servir du chlorate de soude pour préparer les perchlorates.

Voici les résultats obtenus avec une solution à 50 % de $NaClO^3$, à la température ordinaire, avec une densité de courant de 8,3 ampères-décimètre carré. La tension était de 4,5 v. aux bornes du bain pour un écartement des électrodes de 1,5 cm.

Temps depuis le début de l'essai	Rendements en % du rendement théorique	Temps depuis le début de l'essai	Rendements en % du rendement théorique
10'	86 (1)	24 h. 1/2	95
5 heures	95	27 » 1/4	24
22 »	98	29 » 1/2	28

Pour transformer en perchlorate 50 grammes de chlorate de soude avec l'intensité employée, soit 1 ampère, il faut théoriquement 25 heures. On voit que l'effet utile du courant et la proportion de chlorate transformé sont très considérables. En doublant la densité de courant on n'observe pas d'autre résultat qu'une diminution de moitié environ de la durée de l'expérience, avec élévation du voltage à 5,2 volts. A la fin de l'expérience on sentait de plus en plus fortement l'ozone.

Les solutions de perchlorate de sodium obtenues dans les essais qui précèdent furent traitées par la quantité calculée de KCl. On obtint ainsi en $KClO^4$ les 78 % — 85 % de la quantité de $NaClO^4$ en solution. Le sel obtenu retient de faibles portions de chlorate. En mesurant simplement l'oxygène dégagé on en obtient 45,7 % à 45,5 % au lieu de 46,2 % que doit dégager le sel pur.

Avec les solutions de $KClO^3$ les résultats sont, comme nous l'avons vu, moins avantageux On fit un essai avec 3 litres d'une solution à 5,6 % de ce sel en employant une anode de platine placée entre deux cathodes de nickel. De cette façon on a pu obtenir les 82 % du rendement théorique déterminé au moyen d'un voltamètre à cuivre placé dans le circuit ; mais une fois que la moitié environ du chlorate est oxydée, le rendement décroît très rapidement. La production de perchlorate s'effectue aussi bien en solution acide qu'en solution neutre. En solution alcaline on n'observe qu'au début une oxydation énergique, d'autant plus forte que la densité de courant est plus élevée, mais qui décroît au bout de quelque temps. La série d'observations suivante, effectuée sur une solution à 50 % de $NaClO^3$ contenant 1 % de NaOH, avec une intensité de courant de 1 ampère (densité de courant, 8,3 ampères-décimètre carré), montre bien ce fait :

Les quantités d'oxygène employées à l'anode étaient, en pour cent de l'oxygène produit par le courant :

Au bout de 10 minutes . . . . 20 %
Au bout de 3 heures . . . . 8 %

On éleva alors l'intensité à 2,3 ampères (densité de courant, 23,3 ampères-décimètre carré), et l'on observa :

Au bout de 10 minutes . . . . 54 %
» 1/2 heure . . . . 53 »
» 1 heure 1/4 . . . . 44 »
» 4 heures . . . . 2 »

Il ne semble donc pas possible, d'après nos expériences, d'obtenir directement les perchlorates par électrolyse des chlorures, car le produit intermédiaire, le chlorate, ne peut se former qu'en solution alcaline, l'alcali étant produit par le courant.

(1) Dans un autre essai on a obtenu 95 % au bout de 10'.

Études sur l'électrolyse des chlorures alcalins.

Par **M. F. Winteler.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, V, p. 10).

I. — Décomposition en chlore et alcali caustique.

Les quelques essais que nous allons décrire ont eu pour objet l'électrolyse du chlorure de potassium. L'équivalent de ce métal étant plus élevé que celui du sodium, la quantité d'alcali produite par un même courant est aussi plus considérable, en outre la valeur marchande de la potasse est plus grande que celle de la soude. Nos essais étant faits au point de vue industriel, nous avons préféré les effectuer sur le chlorure de potassium dont on s'est surtout occupé jusqu'ici industriellement. C'est dans le même ordre d'idées que nous avons employé des anodes de charbon. Le platine, malgré l'avantage que lui donnent ses propriétés physiques et sa résistance au chlore en solution neutre ou alcaline, est d'un prix trop élevé pour qu'on l'emploie dans l'industrie. En solution acide il est, du reste, attaqué par le chlore et d'autant plus fortement que la solution est plus concentrée. Le charbon résiste très bien, quoiqu'il absorbe plusieurs fois son volume de chlore ; cette absorption croît avec la porosité ainsi qu'avec la surface des anodes. Le chlore absorbé ainsi est très actif, il réagit avec l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et dégagement d'oxygène. Si l'on place dans une atmosphère d'hydrogène un morceau de charbon saturé de chlore, il se produit, même dans l'obscurité, une détonation.

On peut éliminer cette influence de la porosité en traitant le charbon par de la paraffine bouillante et en électrolysant ensuite à basse température. Cependant à la longue la paraffine se chlore et se liquéfie. On a essayé aussi de produire une sorte de glaçure par combustion de la surface des charbons ; mais une fois cette couche entamée le charbon se comporte comme auparavant.

Aucun charbon du commerce n'est absolument compact, le chlore pénètre entièrement sa masse. De ce chef on doit éliminer toute application de ce corps comme conducteur médian dans les procédés électrolytiques. Le charbon est relativement peu attaqué par l'oxygène naissant avec formation d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Lorsqu'on électrolyse une solution aqueuse d'un chlorure alcalin avec des anodes de charbon, il se produit, comme nous l'avons dit, de l'oxygène naissant par action du chlore sur l'eau ; du reste cet oxygène peut provenir aussi de la décomposition d'ions complexes oxygénés. Si les gaz se produisent à l'intérieur de la masse du charbon, ils produisent mécaniquement une désagrégation des anodes avec formation d'une boue charbonneuse. Plus le charbon est dense, mieux il résiste. Voici à ce sujet quelques données que nous avons obtenues avec plusieurs échantillons.

1 décimètre cube de charbon des fabriques suivantes pèse :

A. Lessing, Nurenberg	1113 gr.
Hardtmuth, Ratibor	1445 »
Le Carbone, Paris	1640 »
Gerling, Hanovre, charbon de cornue graphite	1790 »

Il faut remarquer que du charbon pesant plus de 2000 grammes n'est pas pur. Sa dureté ne renseigne pas non plus sur sa qualité, c'est ainsi que le charbon de cornue graphité de Gerling est tendre bien qu'excessivement résistant.

Si le charbon était absolument compact il ne serait que lentement attaqué par la surface ; c'est ce qui se produit pour le charbon muni de la glaçure dont nous avons parlé ; malheureusement, une fois celle-ci détruite, l'action mécanique se produit aussi rapidement que pour un charbon non préparé.

Il faut remarquer que cette action est moindre en solution alcaline qu'en solution acide, à cause de l'absorption de l'acide carbonique formé. L'attaque chimique, par contre, est d'autant plus considérable qu'il y a plus d'oxygène employé à former de l'acide carbonique.

Moissan a prouvé qu'on ne peut obtenir de charbon sans hydrogène, même par cuisson aux températures les plus élevées qu'on puisse atteindre, bien que la teneur en hydrogène diminue beaucoup avec la température et la durée de la cuisson. Il est probable que la qualité d'un charbon dépend, en outre de sa densité, de sa teneur en hydrogène qui doit être la plus faible possible.

La pureté du charbon est aussi très importante. Si le matériel qui sert à sa fabrication n'est pas tout à fait exempt de terres alcalines et qu'on le porte à une température très élevée, il peut se former des carbures, et il n'y aura rien d'étonnant à ce qu'il se produise une destruction rapide.

Pour étudier la résistance des différents charbons on s'en est servi comme anode dans l'électrolyse d'une solution saturée de chlorate. Les mauvais s'émiettent rapidement après qu'il s'en est dissous une substance brune et que la solution s'est colorée ; les bons colorent peu la solution et conservent leur solidité, leur surface se recouvre d'une fine poussière très douce au toucher et à laquelle sont mélangées des particules brillantes et diversement colorées.

L'acide sulfurique peut aussi être employé pour ces essais grâce à son attaque rapide.

Si l'on tient compte des points que nous venons de signaler, le charbon est très propre à servir d'anode dans l'électrolyse des chlorures alcalins ; son bon marché permet de le renouveler relativement souvent. Il reste cependant toujours, comme désavantage, la production d'acide carbonique qui souille le chlore et est très nuisible dans la fabrication du chlorure de chaux, et, pour cette dernière application, il faut purifier le chlore en le lavant dans une solution concentrée de chlorure de calcium ou en le faisant passer sur de la chaux vive.

Le choix des diaphragmes est aussi difficile que celui des électrodes. Il faut qu'ils résistent aussi bien au chlore qu'aux alcalis, qu'ils n'offrent qu'une faible résistance au passage des ions tout en

empêchant un mélange mécanique des solutions anodique et cathodique. Dans nos essais nous avons employé des plaques formées de pâte à porcelaine fortement cuite que produit la manufacture de porcelaine de Berlin. Elles avaient 5 millimètres d'épaisseur et absorbaient 15-16 % de leur poids d'eau ; elles résistaient parfaitement dans les limites de température où nous les avons employées.

Comme appareil nous avons employé celui qu'a décrit M. H Wehrlin (1). Il consiste en anneaux de verre épais avec des tubulures latérales dans lesquelles on place des tubes de verre servant : 1° à introduire l'électrolyte ; 2° à vider l'appareil ; 3° au dégagement des gaz ; ces tubes ont la forme d'une pipette afin que le liquide ne puisse être entraîné lorsque l'appareil est plein. Par une quatrième ouverture passe un thermomètre. Les électrodes, en forme de plaques forment les parois de l'appareil, les diaphragmes sont placés entre les anneaux de verre. Des anneaux de caoutchouc servent à assurer l'étanchéité.

Essai n° 1. — On a électrolysé, à la température ordinaire, une solution neutre à 20 % de KCl. Deux anneaux de verre, entre lesquels était placé le diaphragme formaient les compartiments anodique et cathodique Comme anode on employait une plaque de charbon de Hardtmuth, comme cathode une plaque de fer.

Pour mesurer le courant on employait, comme aussi pour les essais suivants, un voltamètre à cuivre placé dans le circuit, en suivant les indications d'Œttel. La densité de courant était de 1 ampère par décimètre carré de surface du diaphragme ; la température a varié entre 17°-20° ; la tension aux bornes du bain était de 2,9 volts, la distance des électrodes de 4,5 cm. Durée de l'essai, 6 heures. Chaque compartiment contenait environ 70 centimètres cubes de solution.

Cuivre précipité : 2,46 gr. correspondant à 2,09 ampères-heure ou à 4,389 gr. de potasse.

Examen des solutions finales.

a) Solution cathodique. — Le compartiment contenait 71 centimètres cubes de solution. 10 centimètres cubes valaient 9,4 cm^3 HCl.N soit 5,26 % KOH. La solution totale renfermait 3,737 gr. KOH, soit 85,1 % du rendement théorique.

b) Solution anodique. — Le compartiment de l'anode contenait 64 centimètres cubes de solution. Après qu'on y eut fait passer de l'air durant deux heures pour chasser le chlore dissous, la réaction était acide ; le tournesol était rougi mais non décoloré, la solution ne contenait donc pas d'acide hypochloreux. Il n'y avait pas non plus d'acide perchlorique, car après avoir sursaturé un échantillon de la solution avec du nitrate d'argent, filtré, évaporé, calciné et repris par l'acide nitrique, on n'observa pas de précipité de chlorure d'argent.

10 centimètres cubes de la solution équivalaient à 2,2 cm^3 KOH.N, elle contenait donc 0,8 % HCl. On évapora 20 centimètres cubes de la solution anodique primitivement à 20 % de KCl, on obtint un résidu de 3,13 gr. KCl. La solution anodique contenait donc encore 15,65 % KCl, elle en avait perdu 4,35 %. On ne put déceler la présence de chlorate ou d'hypochlorite.

Examen des gaz dégagés. — Des essais préliminaires avaient montré que les gaz qui se dégageaient consistaient en chlore, oxygène, acide carbonique, un peu d'oxyde de carbone et une faible quantité de gaz non absorbable. Il n'y a rien à dire sur la production des trois premiers gaz, on peut toutefois faire remarquer qu'il ne se trouvait pas nécessairement, dans le compartiment de l'anode, déjà la même quantité d'acide carbonique que celle qu'on a déterminée ensuite. Elle pouvait y exister à l'état de gaz phosgène, le chlorure de l'acide carbonique hypothétique $CO\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ et être mise en liberté à l'état de CO^2 lors de l'absorption du chlore par les dissolvants aqueux :

$$CO\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + H^2O = CO^2 + 2\,HCl.$$

On ne put pas prouver directement la présence de gaz phosgène. le mercure n'ayant pu servir comme absorbant. Il serait du reste très intéressant de le prouver et de montrer que dans l'utilisation directe du chlore électrolytique à la production de chlorure de chaux, ce n'est pas seulement l'acide carbonique qui est nuisible, mais aussi l'acide chlorhydrique.

On établit la présence de CO par absorption au moyen d'une solution ammoniacale de chlorure de cuivre. Il est assez curieux que ce gaz existe, car il ne peut subsister en présence de chlore naissant et donne aussitôt du gaz phosgène ; ce dernier, par décomposition, produit CO^2 et non CO.

On ne pouvait absorber le chlore par la potasse en présence de CO^2 à moins de doser d'abord ce dernier gaz. Les gaz non absorbés par la potasse consistaient en O^2, CO et un résidu non analysé. Or, c'est justement la teneur en CO^2 qu'il est nécessaire de connaître. On essaya d'employer le chlorure stanneux. L'absorption du chlore se produit rapidement sans action sur CO^2, mais une partie de l'oxygène transforme le sel stanneux en sel stannique. En solution neutre il y a formation d'un sel basique blanc

$$SnCl^2 + H^2O + O = SnCl^2(OH)^2,$$

En solution acide, sans qu'il se produise de précipité, la réaction est :

$$SnCl^2 + 2\,HCl + O = SnCl^4 + H^2O.$$

Il ne restait donc pour doser le chlore que l'iodure de potassium. On peut alors, après avoir absorbé le chlore, analyser le résidu gazeux suivant la méthode ordinaire.

---

(1) *Zeits. für Elek.*, III, 450.

L'appareil d'Orsat est le plus approprié, il faut seulement le modifier en plaçant la boule non graduée au milieu du tube et non au sommet, car la majeure partie du gaz est absorbée.

Le chlore produit par électrolyse avec des électrodes de charbon ne contient, normalement, pas plus de 5 % d'impuretés. Il faut donc faire les analyses sur un assez grand volume, environ 1 000 centimètres cubes.

Outre les trois burettes servant à absorber $O^2.CO^2$ et CO, on en emploie une quatrième contenant la solution de KI et qu'on utilise en premier lieu.

Le gaz dégagé à l'anode dans ce premier essai avait la composition suivante :

Chlore	95,2 %
Acide carbonique	1,2 »
Oxygène	3,4 »
Oxyde de carbone	0,05 »
Résidu non absorbé	0,1 »

Essai n° 2. — Durée de l'électrolyse, 12 heures. Autres conditions semblables à celles de l'expérience n° 1. Cuivre précipité, 5,01 gr. correspondant à 4,24 ampères-heure ou à 8,904 gr. de potasse.

Analyse des solutions finales.

a) *Solution cathodique.* — Le compartiment contenait 81 centimètres cubes de solution, 10 centimètres cubes équivalaient à 14,35 cm³ HCl.N soit 8,03 % KOH. La solution contenait au total 6,50 gr. KOH ou 70,7 % du rendement théorique.

b) *Solution cathodique.* — 64 cent. cubes. Réaction acide après qu'on eut chassé le chlore. On ne put déceler d'autre acide que HCl. 20 centimètres cubes équivalaient à 0,1 cm³ de potasse normale. La solution contenait donc 0,02 % HCl. Elle contenait encore 12 % de KCl et en avait perdu 8 %. L'examen des gaz produits donna des résultats analogues à ceux du premier essai.

Essai n° 3. — Durée de l'électrolyse : dix-huit heures. Autres conditions analogues à celles des expériences 1 et 2. Cuivre précipité 7,43 gr. correspondant à 6,29 amp. heure, soit à 13,21 gr. KOH.

Analyse des solutions finales.

a) *Solution cathodique.* — 80 centimètres cubes de solution. Le liquide contenait 11,37 % de potasse. La quantité totale de potasse produite était donc de 9,09 gr. soit 68,9 % du rendement théorique.

b) *Solution anodique.* — 50 centimètres cubes. Réaction acide, contenait 1,17 % d'acide chlorhydrique et pas d'autre acide. Elle renfermait encore 9,05 % de KCl et en avait donc perdu 10,95 %.

Analyse des gaz. — On effectua l'analyse comme dans la première expérience. 1 000 centimètres cubes furent prélevés au commencement de l'essai.

La composition du gaz était alors la suivante :

Chlore	95,3 %
Acide carbonique	1,0 »
Oxygène	3,4 »
Oxyde de carbone	0.06 »
Résidu non absorbé	0.2 »

Au bout de douze heures on fit une nouvelle analyse :

Chlore	95,3 %
Acide carbonique	1,1 »
Oxygène	3,3 »
Oxyde de carbone	0,05 »
Résidu non absorbé	0,2 »

Essai n° 4. — Cette expérience devait servir à déterminer la teneur limite en alcali que pouvait acquérir la solution cathodique dans les conditions précédentes. Il était aussi utile de savoir de combien la solution s'appauvrirait à l'anode en KCl lorsqu'on remplacerait continuellement le volume de liquide disparu par une solution à 20 % de KCl. En troisième lieu on voulait constater quelle était la réaction de la solution anodique après une électrolyse de longue durée. Il semblait qu'elle devait être alcaline grâce à la diffusion de la solution fortement basique de la cathode.

On fit d'abord passer le courant durant soixante douze heures, avec une densité de 1 ampère et dans les mêmes conditions que pour les précédents essais. Le compartiment de l'anode était maintenu plein par additions d'une solution à 20 % de KCl.

Au bout de ce temps, la teneur en alcali de la solution cathodique était de 28,4 %. On poursuivit l'expérience pendant encore vingt-quatre heures sans modifier cette composition.

La solution anodique était alors assez fortement colorée en brun. Une assez forte quantité de boue charbonneuse s'était rassemblée au fond de la cuve. La solution, après qu'on eut chassé le chlore, était acide ; 20 centimètres cubes équivalaient à 5,1 cm³ d'alcali normal, la teneur était donc de 1,8 % HCl. (Le virage de l'indicateur était difficile à observer exactement à cause de la coloration du liquide). La proportion de KCl était de 2,7 %. On ne fit pas d'analyse du gaz.

Les essais effectués montrent tous que, bien que l'on n'ait employé que des solutions absolument neutres de KCl, la solution à l'anode devient toujours acide durant l'électrolyse. Comme on l'a déjà dit, le chlore réagit sur l'eau. C'est à cette réaction qu'est due aussi la formation nuisible d'oxygène qui détruit les anodes en formant de l'acide carbonique. Le chlore ainsi produit est peu propre à la fabrication de chlorure de chaux.

Il s'agissait d'effectuer des recherches dans cette direction et de trouver des conditions dans lesquelles le dégagement d'oxygène ne puisse avoir lieu.

Bunsen (¹) donne à ce sujet d'utiles indications. Il a étudié l'influence de la lumière sur l'eau de chlore. Il a montré que de l'eau pure saturée de chlore, puis exposée six heures et demie à l'action de la lumière solaire, perd 99,6 % de son chlore, mais que si l'on ajoute à la solution 10 % d'acide chlorhydrique, la perte, dans les mêmes conditions, se réduit à 1,3 %.

On sait aussi que dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, ce n'est que pour une teneur inférieure à 10 % d'acide que les électrodes commencent à être attaquées.

Si l'on se place au point de vue de la théorie de la dissociation, on sait que l'eau est faiblement dissociée en ions $\overset{--}{O}$ et $\overset{+}{H}\,\overset{+}{H}$ et que si elle est neutre ou alcaline, les ions $\overset{--}{O}$ sont relativement nombreux. Le chlore libre décharge les ions oxygène en passant lui-même à l'état d'ions :

$$\overset{+}{H}\,\overset{+}{H}\,\overset{--}{O} + Cl^2 = \overset{+}{H}\,\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}\,\overset{-}{Cl} + O.$$

Si l'on acidule l'eau, on diminue le nombre des ions $\overset{--}{O}$ et on enlève au chlore la faculté de passer à l'état d'ions.

Si l'on place dans le compartiment de l'anode une solution neutre de KCl, elle deviendra toujours acide et, si l'alcali formé à la cathode diffuse vers l'anode, il sera toujours saturé par de l'acide nouvellement produit. C'est ainsi que le chlore est toujours mélangé d'oxygène.

Si, pour l'empêcher, on ajoute de l'acide dans le compartiment de l'anode, on obtiendra bien du chlore pur, mais on diminuera le rendement en alcali. Comme il s'agit d'obtenir le maximum de ce dernier, ce procédé n'est guère applicable. En tous cas il faut tenir compte du fait qu'il y a ou destruction des électrodes ou diminution de rendement. Ce qui est préférable, c'est de choisir de très bon charbon.

Les essais qui suivent se distinguent des autres en ce que l'on a maintenu la solution anodique saturée de KCl par additions de sel solide. Les rendements n'ont pas beaucoup varié. Du reste, l'essai 3, dans lequel le titre en KCl était descendu à 9 %, n'avait pas donné de plus mauvais résultats qu'avec une solution plus concentrée.

On n'avait employé jusqu'ici qu'un diaphragme. Le rendement diminuait à mesure que la teneur en alcali augmentait à cause de la diffusion de la potasse et de la migration des ions hydroxyle. Au-dessus de 8 % d'alcali on ne pouvait obtenir un rendement supérieur à 70 % du courant.

Les résultats furent meilleurs en employant deux diaphragmes avec un espace intermédiaire.

Essai nº 5. — Température, concentration et densité de courant comme précédemment. Distance des électrodes 7 centimètres. Tension aux bornes du bain 4,4 v. Durée de l'expérience douze heures. Cuivre précipité 4,75 gr. correspondant à 4,02 amp.-heure, soit à 8,422 gr. KOH.

Analyse des solutions finales.

a) Solution cathodique. — Elle occupait un volume de 77,5 cm³ et contenait 8,4 % de potasse, soit 6,51 gr. Le rendement a donc été de 77,1 % du rendement théorique.

b) Solution entre les diaphragmes. — 75 centimètres cubes contenant 1,5 % de potasse c'est-à-dire 1,132 gr. ou 13,4 % du rendement théorique.

c) Solution anodique. — 63 centimètres cubes. Teneur en HCl 0,8 %.

On remarquera que le rendement, calculé sur la quantité totale de potasse produite, s'est élevé à 90,5 % du rendement théorique avec une concentration à la cathode qui ne permettait pas auparavant d'obtenir 70 %. Mais il a fallu aussi élever la tension aux bornes du bain, ce qui, au point de vue de la dépense, rend cet avantage en partie illusoire. Le mode d'essai permet cependant, en une certaine mesure, d'appliquer le principe du contre-courant si l'on remplit le compartiment de la cathode, une fois qu'on l'a vidé, avec la solution médiane.

Essai nº 6. — Durée vingt-quatre heures, autres conditions semblables à celles de l'expérience précédente. Cuivre précipité 9,03 gr. correspondant à 7,63 amp.-heure et à 16,02 gr. KOH.

Analyse des solutions finales.

a) Solution cathodique. — 77 centimètres cubes à 13,6 % KOH. On a donc obtenu 10,48 gr. d'alcali, soit 65,4 % du rendement théorique.

b) Solution entre les diaphragmes. — 78,5 cm³ à 3,25 % KOH. En tout 2,55 gr. KOH, soit 15,9 % du rendement théorique.

c) Solution anodique. — Elle contenait 0,6 % HCl.

Le courant a donc eu un effet utile de 81 % bien que la solution à la cathode contînt 13,6 % de potasse. On peut réduire la tension soit en chauffant le bain, soit en diminuant la distance des électrodes. Ces essais ne sont pas définitifs dans cette direction ; il y a encore des données intéressantes à obtenir surtout en ce qui concerne le dégagement gazeux.

Les analyses des gaz ont donné pour ces dernières expériences à peu près les mêmes résultats que pour les précédentes, on les a donc laissées de côté.

Une observation intéressante, et qui, à ma connaissance, n'a pas encore été expliquée, c'est que dans l'électrolyse avec un seul diaphragme le niveau du liquide s'abaisse à l'anode et s'élève à la cathode. Ce fait est général et ne se produit pas seulement dans l'électrolyse des chlorures alcalins. On en a conclu que les ions positifs migrent en s'associant à des molécules d'eau, tandis que ce ne serait pas le

(1) *Pogg. Annalen*, 1855, p. 373.

cas pour les ions négatifs. J'ai fait des essais en maintenant neutre, au moyen d'une solution acide coulant goutte à goutte, le liquide du compartiment intermédiaire. On mesurait le volume de la solution primitive ainsi que celui de l'acide rajouté ; la méthylorange servait d'indicateur. La solution à la cathode ne changeait pour ainsi dire pas de volume, tandis que celui de la solution intermédiaire augmentait et que celui du liquide à l'anode diminuait. On a obtenu, par exemple, le résultat suivant au bout de dix-huit heures d'expérience.

Solution intermédiaire primitive.	78 cm^3
Volume de l'acide ajouté	60 »
Volume final	171 »

Il se peut que le diaphragme joue le rôle d'une paroi semi-perméable. Si c'est le cas, la substance du diaphragme influe sur la marche de l'électrolyse.

Avec cette hypothèse on peut expliquer certaines divergences entre mes résultats et ceux de M. Fogh (1).

Fogh, en se servant d'anodes de charbon, n'a pas trouvé de CO^2 dans le gaz qui se dégage ; mais il ne parle que de chlore et d'oxygène. Il explique la formation d'oxygène par l'électrolyse d'hypochlorite qui se produirait grâce à la diffusion de potasse dans le compartiment de l'anode.

Dans nos essais, le liquide à l'anode était toujours acide, il ne pouvait donc se former d'hypochlorite et il faut rejeter l'explication de Fogh.

II. — Production des hypochlorites.

Nous n'avons que peu de chose à dire sur ce sujet et nous renvoyons le lecteur aux travaux de Hermite, Cross et Bevan, Hurter, Kellner, Œttel, etc.

L'hypochlorite est détruit par l'oxygène et l'hydrogène naissants ; dans le premier cas avec formation de chlorate, dans le second avec réduction en chlorure. De ce chef sa fabrication est difficile. Le rendement varie aux environs de 20 % du courant employé, suivant les conditions. La teneur maximum en hypochlorite est obtenue au bout de peu de temps, puis il s'établit un équilibre durable entre sa formation et sa décomposition, enfin le titre en hypochlorite décroît et tout le sel est transformé en chlorate, puis en perchlorate.

Le procédé de Kellner, qui fait agir le chlore électrolytique sur le liquide retiré de la cathode, est le meilleur pour obtenir des solutions concentrées, mais il nous ramène à la production de chlore par électrolyse avec diaphragme.

III. — Production des chlorates et perchlorates.

La formation des perchlorates par voie électrolytique est connue depuis longtemps. Stadion (2) qui trouva le procédé chimique de préparation de ces corps l'indique déjà. Son travail est le plus ancien, mais aussi le meilleur (3). Les travaux ultérieurs sur la façon dont se comportent les solutions de chlorate durant l'électrolyse contiennent de nombreuses contradictions.

C'est ainsi qu'Œttel donne les analyses suivantes du gaz dégagé dans l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorate :

Après quinze minutes d'expériences 40,4 cm^3 de gaz dont 27 centimètres cubes d'hydrogène et 13,4 d'oxygène ; après trente minutes 40,6 cm^3 de gaz dont 27,2 cm^3 d'hydrogène et 13,4 d'oxygène. Il ne pouvait donc pas se produire d'oxydation.

Fogh et d'autres admettent une réduction partielle du chlorate. On a laissé dans l'oubli le travail de Stadion et l'on cite Kolbe comme inventeur de ce procédé, alors qu'il n'a publié que quelques notices à ce sujet. Or Stadion, soumettant à l'action d'une pile de Volta une solution d'acide chlorique, remarqua qu'il se produisait Cl^2, O^2 et H^2 ; que le rapport de l'oxygène à l'hydrogène produit était d'abord supérieur à 2 : 1 pour diminuer ensuite et qu'on obtenait finalement une solution incolore et inodore qui possédait toutes les propriétés de l'acide perchlorique préparé par voie chimique. Il préparait aussi le perchlorate par électrolyse du chlorate. Berzelius (4) trouva aussi en 1835 que l'électrolyse de l'acide chloreux donne de l'acide perchlorique Kolbe (5) montra en 1847 que, par électrolyse de l'acide hypochloreux, on obtient les acides chlorique et perchlorique.

Les essais ultérieurs n'ont porté que sur les chlorates sans qu'on se soit occupé d'examiner un degré plus avancé d'oxydation.

Les deux questions suivantes restent donc ouvertes :

1° Faut-il considérer, dans la fabrication électrolytique des chlorates, les perchlorates comme des impuretés du produit commercial, ou essayer de les obtenir comme produit secondaire ?

2° Quelles sont les conditions où le rendement en perchlorate est maximum, et quel est son mode de formation ?

On analysa divers échantillons de chlorate sans y trouver de perchlorate. Pour fixer ce point, on fit dissoudre dans la plus faible quantité d'eau chaude possible 860 kilogrammes de chlorate brut provenant de la fabrique de Valtorbes (Suisse), de sorte qu'on obtint un résidu d'environ 10 kilogrammes. C'était de l'oxyde de fer, de la chaux et de l'argile sans trace de perchlorate. Cet essai a été effectué dans la fabrique Siegfried à Zopingue. Il est ainsi prouvé que le perchlorate n'existe pas même à l'état

(1) *Thèse Dresde*. 1889. — (2) *Gilbert's Ann. Phys.* 1816, 52, 218 et suiv.
(3) Voir Förster, *Zeit. f. Elek* IV, 386. — (4) *Lehrbuch der chemie*. Tome II.
(5) *Ann. der chem. Pharm.* 49, 393.

de traces dans le chlorate du commerce, qui est aujourd'hui surtout électrolytique. S'il s'en produisait durant la fabrication, il faudrait qu'il soit éliminé par cristallisation, ce qui est peu probable.

Après ces résultats nous entreprîmes de nouveaux essais.

On se servit encore de l'appareil de Wehrlin, en employant des électrodes de platine et en maintenant la température constante au moyen d'un bain d'eau. En effet, un essai préliminaire, effectué sur environ 100 centimètres cubes, avait montré que l'action du courant varie beaucoup avec la température.

Il s'agit moins, une fois que l'on s'est mis à l'abri des variations de température, de connaître la température de l'électrolyte que celle de l'anode où le chlorate et le perchlorate se forment. En réglant le courant d'eau du bain on arrive à obtenir que la température de l'électrolyte ne varie pas de plus de 1°.

Dans les essais suivants on a déterminé le rendement en analysant les gaz produits comme l'indique Œttel. Il a semblé superflu d'installer un voltamètre dans le circuit, pour les expériences à basse température, car il ne se produit pas de réduction tant qu'on opère avec des électrodes de platine. La différence entre la moitié du volume d'hydrogène trouvé et le volume d'oxygène donne la quantité de ce gaz employée à oxyder le chlorate.

Essai n° 1. — Solution saturée à 10° de chlorate chimiquement pur. Distance des électrodes 20 millimètres. Densité de courant 4 amp./dcm^2. Tension aux bornes du bain 6,2 v. au commencement, 6,6 v. à la fin de l'expérience. Le courant d'eau avait 10° à l'arrivée, 12° à la sortie. La température de l'électrolyte était primitivement à 17°, mais elle est demeurée constante à 22°5 durant l'électrolyse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Temps minutes	Gaz produit cm^3	Hydrogène cm^3	Oxygène cm^3	Oxydation °/0
15	46,8	39,0	7,8	60,0
30	45,8	37,7	8,1	58,4
45	43,4	35,2	8,2	53,4
60	42,6	34,0	8,6	49,4
75	42,1	33,1	9,0	45,4
90	42,1	32,8	9,9	38,5
105	41,4	30,9	10,5	31,2
120	41,1	30,1	11,0	27,2
135	40,7	29,4	11,3	23,1
150	40,6	29,0	11,6	20,0

Pendant la durée de l'expérience, le gaz qui se dégageait sentait fortement l'ozone. Au bout de quarante-cinq minutes, des cristaux de perchlorate commencèrent à se former. Il ne se produisit pas du tout de réduction ; l'addition à la solution de nitrate d'argent ne produisit, en effet, aucun trouble.

Essai n° 2. — Mêmes conditions que l'expérience précédente, sauf que la densité était de 2 amp./dcm^2. La température de l'électrolyte était de 27°. La température de l'anode 10°-13° ; celle du bain extérieur 13°.

Temps minutes	Gaz produit cm^3	Hydrogène cm^3	Oxygène cm^3	Oxydation °/0
15	36,2	31,2	4,0	74,3
30	38,2	30,5	7,7	49,3
45	41,1	30,8	10,3	33,1
60	42,8	31,7	11,1	29,9
75	42,6	30,2	12,4	17,8
90	44,8	30,8	13,0	15,5
105	43,8	30,2	13,6	9,9
120	42,5	29,2	13,3	8,8

Dans ce cas aussi, le gaz sentait fortement l'ozone, et d'autant plus que l'expérience avait plus duré. Ces deux expériences montrent qu'avec des solutions relativement diluées de chlorate on obtient un bon rendement en perchlorate quand on maintient l'anode à la température ordinaire. A mesure que l'électrolyse se poursuit, le rendement diminue, ce qu'on est en droit d'attribuer à la dilution croissante. En doublant la densité de courant, dans l'essai 2, on obtient d'abord un rendement plus élevé, mais il décroît aussi plus vite.

On n'a pas constaté de dégagement de chlore, comme l'indique Stadion ; cet auteur opérait avec du chlorate contenant du chlorure et obtenait ainsi du chlore. Il se peut aussi qu'il ait pris pour l'odeur du chlore celle de l'ozone alors inconnu.

Les deux essais suivants furent effectués avec la même solution que les précédents, mais à 50-55°. La densité de courant était pour l'essai 4 de 4 amp./dcm^2, pour l'essai 3 de 8 amp./dcm^2.

Un cinquième essai fut effectué dans un cylindre de verre muni d'un réfrigérant ascendant, à la température de l'ébullition.

Le gaz produit était du gaz tonnant pur. Il ne s'était donc produit ni oxydation ni réduction. Du reste en titrant la solution finale au permanganate, on ne trouva pas que sa teneur en chlorate eût varié, elle était restée neutre et ne contenait pas de chlorure.

Essai n° 3.

Temps minutes	Gaz dégagé cm³	Hydrogène cm³	Oxygène cm³	Oxydation °/₀
15	45,7	32,1	13,6	14,7
30	45,2	31,8	13,4	15,7
45	43,1	30,2	12,9	14,5
60	46,0	31,9	14,1	11,9

Essai n° 4.

Temps minutes	Gaz dégagé cm³	Hydrogène cm³	Oxygène cm³	Oxydation °/₀
15	49,8	35,2	14,4	17,0
30	51,1	36,1	15,0	16,6
45	49,8	35,3	14,5	17,6
60	51,1	35,8	15,3	14,5

Les solutions employées jusqu'ici étaient saturées à 10°. Pour étudier l'influence de la concentration on étendit de son volume la solution jusqu'ici employée et l'on fit l'essai ci-dessous.

Essai n° 6. — Mêmes conditions que l'essai n° 1, sauf que la solution ne contient que 24,28 gr. $KClO^3$ par litre.

Temps minutes	Gaz dégagé cm³	Hydrogène cm³	Oxygène cm³	Oxydation °/₀
15	48,0	39,0	9,0	53,8
30	44,4	32,7	11,7	28,6
60	46,3	33,1	13,2	20,5
90	48,3	33,4	14,9	10,8
120	49,8	34,2	15,6	8,8
240	49,2	33,2	16,0	3,7

Comme on le voit, le rendement diminue rapidement. En peu de temps tout le chlorate est transformé en perchlorate ; au bout de trois heures on ne pouvait plus déceler de chlorate dans la solution.

Vu la faible solubilité du perchlorate de potasse dans l'eau, on entreprit d'étudier l'influence de la concentration sur une solution de chlorate de soude. Förster a montré que le rendement est à peu près le même pour les sels de potasse et de soude si l'on emploie des solutions équivalentes. Mais cela n'a été prouvé que jusqu'à 6,5 °/₀ de $KClO^3$ et 5,4 °/₀ $NaClO^3$. Il n'a pas expérimenté des solutions plus concentrées en chlorate de potasse.

Les essais suivants furent effectués avec une solution à 20 °/₀ de chlorate de soude pur. Pour étudier d'abord l'influence de la densité du courant on reprit les conditions de l'essai n° 2 et la même température.

Essai n° 7. — Densité de courant 1 amp./dcm². Tension 4,2 volts.

Temps minutes	Gaz dégagé cm³	Hydrogène cm³	Oxygène cm³	Oxydation °/₀
30	45,7	31,5	14,2	9,5
45	47,0	33,4	13,6	18,5
60	45,1	32,9	12,2	26,0
90	49,5	38,7	10,8	44,3
120	49,3	38,8	10,5	45,8
150	47,2	38,5	8,7	54,7
180	46,8	38,8	8,0	58,7
300	46,5	37,8	8,7	53,9

La solution finale était faiblement alcaline. Il s'était produit une faible réduction car l'addition de nitrate d'argent produisait une légère opalescence.

Essai n° 8. — Densité de courant 2 amp./dcm². Tension 4,4 volts.

Temps minutes	Gaz dégagé cm³	Hydrogène cm³	Oxygène cm³	Oxydation °/₀
15	47,7	40,9	6,8	66,8
30	39,4	35,0	4,4	74,8
45	46,0	41,0	5,0	75,6
60	45,8	40,7	5,1	74,8
90	44,7	40,3	4,4	78,1
120	45,1	40,6	4,5	77,8

La solution finale était faiblement alcaline, mais il ne s'était pas produit de réduction.

ESSAI N° 9. — Densité de courant 4 amp./dcm^2. Tension 4,6 volts.

Temps heures	Gaz dégagé cm^3	Hydrogène cm^3	Oxygène cm^3	Oxydation cm^3
1/4	41.4	39,0	1,4	92,8
1/2	39,0	37.9	1,1	94,2
3/4	41,9	40,2	0,9	95,5
1	42,0	40,1	0,9	95.5
3	36,4	34,8	1,6	90,8
4	37,8	36,3	1,5	91,7
5	31,9	29,8	1,1	92,6
6	41,5	37,0	4,5	75,6
7	42.5	35,8	6,7	62,5
8	44,3	37,2	7,1	61,8
9	47,6	35,9	11,7	34,6
10	61,8	42,1	19,7	6,1

A la fin de l'expérience la solution était faiblement alcaline, mais ne contenait ni chlorure ni hypochlorite. La basicité, dans ces essais, ne pouvait donc provenir que de ce qu'un peu de chlore s'était produit. Pour le prouver on dirigea le gaz dans un tube capillaire chauffé, pour détruire l'ozone, puis dans une solution de nitrate d'argent. Au début il se produisit un léger précipité. Mais, après une demi-heure, une nouvelle solution de nitrate resta limpide jusqu'à la fin de l'expérience. Il se dégage donc du chlore au début de l'électrolyse, ce qui n'était pas le cas pour le sel de potasse.

Le rendement varie beaucoup avec la densité de courant ; il ne devient maximum qu'au bout d'un certain temps. Comme on n'employait pas d'agitateur, la solution devint, après quelque temps, acide près de l'anode et basique près de la cathode. Il faut admettre que le rendement devient maximum lorsqu'il existe à l'anode une certaine quantité d'acide perchlorique libre. C'est pourquoi l'essai n° 9 fut refait en ajoutant 2 °/₀ d'acide perchlorique à la solution. Le rendement se maintint dès le début entre 94 et 95 °/₀. Il ne se dégagea pas de chlore; la solution finale était encore acide, et il n'y avait pas trace de chlorure.

ESSAI N° 10. — Densité de courant 8 ampères/décimètre carré. Tension 6,0 volts.

Nous n'indiquerons que les résultats de la première heure qui montrent encore l'accroissement du rendement.

Temps (minutes)	Gaz dégagé (cm^3)	Hydrogène (cm^3)	Oxygène (cm^3)	Oxydation °/₀
15	51,5	48,3	2,2	91,1
30	48,0	45,9	2,1	90,8
45	53,4	51,7	1,7	93,4
60	53,8	51,9	1,7	93,0

Une autre expérience, faite avec une densité de 16 ampères/décimètre carré, donna des résultats semblables. La température s'élevait à 42° malgré le refrigérant extérieur.

Voici les résultats généraux qui se dégagent des essais faits avec une densité variable, mais à température et concentration constantes.

1. L'électrolyse d'une solution à 20 °/₀ de $NaClO^3$, avec une densité de courant quelconque et dans les conditions sus-mentionnées, fournit toujours du perchlorate.

2. L'oxydation augmente quand on augmente la densité de courant. La densité la plus favorable varie entre 4 et 8 ampères et plus par décimètre carré.

3. Si la densité à la cathode est plus faible que 2 ampères/décimètre carré, il se produit une faible réduction concurremment avec l'oxydation à l'anode.

4. Si l'on n'agite pas l'électrolyte, il se produit à l'anode des couches acides qui influent sur le phénomène. Le temps qu'elles mettent à se former et leur concentration dépendent de la densité du courant.

Il était à prévoir qu'au-dessus de 20 °/₀ de $NaClO^3$ les solutions de chlorate se comporteraient de la même façon, et que l'action oxydante ne serait pas beaucoup plus considérable.

ESSAI N° 11. — Pour vérifier ce fait, on électrolysa une solution à 50 °/₀ de $NaClO^3$ dans les conditions de l'essai n° 1. Densité de courant : 4 ampères/décimètre carré.

Temps (heures)	Gaz dégagé (cm^3)	Hydrogène (cm^3)	Oxygène (cm^3)	Oxydation °/₀
1/4	35,6	34,2	1,4	91,8
1/2	39,2	38,0	1,2	93,7
3/4	39,0	38,0	1,0	94,7
1	36,0	35.1	0,9	94,8
3	38,7	37,8	0,9	95,2
4	36,9	36,0	0,9	95,0
5	37,8	36,6	1,2	93,4
20	57,4	38,4	19,0	»

D'après les résultats précédents, on voit que la concentration n'a pas d'influence sur le rendement, pourvu qu'il reste au moins 10 % de chlorate en solution.

En électrolysant entre 50° et 60° des solutions de chlorate de soude avec diverses densités de courant, on obtint des résultats analogues à ceux que donne le chlorate de potasse. Le rendement oscillait entre 14 % et 20 % du rendement théorique. Dans quelques cas on a pu observer une faible réduction.

Il est intéressant de voir comment se comportent les solutions à la température d'ébullition. Tandis qu'à froid on remarque une oxydation sans réduction, c'est l'inverse qui se produit à 100°.

Essai n° 12. — On électrolysa une solution à 50 % de $NaClO^3$ à 100° avec une densité de courant de 4 ampères/décimètre carré. Le récipient était surmonté d'un réfrigérant de Liebig. Le gaz qui se dégageait était inodore. Dans les premières minutes il ne se produisait pas d'hydrogène mais peu à peu le dégagement s'établit. A l'anode, au contraire, l'oxygène apparut de suite. Les gaz produits, dont on comparait le volume avec celui qu'indiquait un voltamètre à gaz tonnant placé dans le circuit, avaient la composition suivante :

Temps minutes	Gaz du voltamètre cm³	Gaz de la cuve électrolytique cm³	H^2 cm³	O^2 cm³	Excès d'oxygène cm³
15	42,2	35,6	21,2	14,4	3,8
30	40,9	38,6	25,4	13,2	0,5
45	40,4	37,2	24,8	12,6	0,2

On ne peut exprimer en chiffres quelle est la réduction, car les variations du volume du gaz dans le réfrigérant pouvaient influer beaucoup sur le résultat et empêchaient une comparaison directe avec le volume de gaz du voltamètre.

En tout cas, le volume d'oxygène produit est supérieur à celui qui correspondrait au dégagement de gaz tonnant. Les chiffres indiqués sous le titre « Excès en oxygène » représentent l'excès d'oxygène sur la moitié de l'hydrogène trouvé. L'hydrogène employé à la réduction fournirait des chiffres doubles. Au bout de 45', l'électrolyte contenait 0.06 % de NaCl, mais pas d'hypochlorite.

On examina encore comment se comportent les solutions de chlorate qui contiennent du chlorure.

On additionna une solution à 20 % de $NaClO^3$ de 5 % de NaCl et on électrolysa avec 4 ampères dans les mêmes conditions que l'essai n° 1. Il se dégagea d'abord du chlore jusqu'à ce que la solution fût devenue alcaline, puis il se forma de l'hypochlorite. L'odeur d'ozone et la production de perchlorate commencèrent lorsqu'il n'y eut plus dans la solution que 0.02 % de chlore actif sous forme d'hypochlorite et 0.64 % de chlorure de sodium. Le chlorure ajouté avait donc été transformé en chlorate. La solution était faiblement alcaline.

Etude sur l'électrolyse des chlorures alcalins.

Par **M. H. Wohlwill.**

(*Zeitschrift fur Elehtrochemie* v, p. 52.)

Quand on électrolyse une solution aqueuse d'un chlorure alcalin avec des électrodes inattaquables, il se produit tout d'abord, à l'anode, du chlore par la décharge des ions $\overset{-}{Cl}$, à la cathode, de l'hydrogène, soit d'une façon primaire par décharge des ions $\overset{+}{H}$, soit d'une façon secondaire par réaction du métal mis en liberté sur l'eau. La solution, dans le voisinage de la cathode, s'enrichit en ions $\overset{-}{OH}$, c'est-à-dire devient alcaline dans la proportion où l'hydrogène se dégage.

Il se produit en outre des processus plus compliqués, donnant naissance aux sels des acides oxygénés du chlore, à de l'hypochlorite et du chlorate, et dans certaines conditions à du perchlorate. La question, importante aux points de vue théorique et pratique, est de savoir comment la solution, qui contenait primitivement des ions $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{OH}$ et $\overset{=}{O}$ s'enrichit en ions $\overset{-}{ClO}$ et $\overset{-}{ClO^3}$. On a toujours été enclin jusqu'ici à considérer comme provenant de réactions secondaires les produits accessoires d'une électrolyse, et même à expliquer de cette façon des phénomènes dont la compréhension est rendue plus facile en admettant une décomposition primaire. On admettait ainsi que la décomposition des sels métalliques est due à l'électrolyse de l'eau, tandis que pour les solutions des acides oxygénés on attribuait la production des gaz à la décomposition de l'acide par le courant. Ce n'est que grâce aux travaux de Nernst et Glaser (1) que la question a été résolue ; ils ont montré qu'à chaque ion existant dans la solution correspond un potentiel de décharge déterminé.

On peut se poser une question analogue en étudiant l'électrolyse des chlorures alcalins. La plupart des expérimentateurs, notamment M. Œttel, admettent que les hypochlorites et les chlorates se forment par réaction secondaire du chlore produit sur l'alcali électrolytique ou déjà existant. Œttel (2) répond aussi dans ce sens à un travail de M. Nourisson qui cherchait à calculer le point de décomposi-

(1) *D. Chem. Ges.* XXX, 1547 et *Zeits. für Elek.* III. 355. 373. 424.— (2) *Zeits. für Elek.*, I, p. 69.

tion du chlorure de potassium en solution, en tenant compte de la formation d'hypochlorite et en partant de données thermochimiques. Dans un travail ultérieur Œttel [1] admet que le chlorate se forme d'une façon primaire sans que l'hypochlorite agisse comme produit intermédiaire. En effet, la production directe de chlorate, par action du chlore sur un alcali à la température ordinaire, s'effectue avec un rendement beaucoup plus faible que dans l'électrolyse des solutions alcalines de chlorure. Son hypothèse, pour les solutions neutres, de l'action du chlore en excès sur l'hypochlorite ne se vérifie qu'en l'absence d'alcali. Pour la production électrolytique des chlorates, il est donc très invraisemblable qu'on ait affaire à une réaction secondaire d'un caractère purement chimique. Haber [2] conclut de ses études sur l'électrolyse de l'acide chlorhydrique à la réaction entre ions :

$$5\,\overline{OH} + \overline{Cl} = ClO^3H + 2\,H^2O.$$

En tous cas, ses expérienees ne peuvent élucider la question ; la densité de courant est trop forte ainsi que le voltage, et l'on ne peut savoir dans quelle mesure ces conditions influencent les réactions ; elles peuvent même en provoquer de nouvelles qui fassent passer les autres à l'arrière-plan.

Au reste, les expériences de Haber et celles d'Œttel ont cela de commun, que les conditions sont trop compliquées pour qu'on puisse éclaircir les débuts des réactions et leurs diverses phases. La durée des expériences est surtout trop longue. Les produits de l'électrolyse, notamment si l'anode et la cathode sont voisines, peuvent subir une nouvelle action du courant. La composition de la solution change au cours de l'essai. Les conditions des expériences de Haber sont telles que les concentrations initiale et finale sont dans le rapport de 10 : 1, abstraction faite des variations bien plus considérables qui se produisent aux électrodes.

Bref, ces essais donnent le résultat d'une somme de réactions.

Je me suis proposé d'isoler les réactions primaires, sur la proposition et d'après les méthodes de M. le professeur Nernst.

On fit tout d'abord des essais, analogues à ceux d'Œttel, mais moins longs, pour se rendre compte de quels facteurs dépendent les rendements en hypochlorite et en chlorate. On fit varier la concentration des solutions et la densité du courant ; on attachait toutefois moins d'importance à la mesure de cette quantité qu'à celle de la différence de potentiel entre l'électrode et la solution, et qui du reste lui est intimement liée. *La tension marque le point de départ de chaque réaction électrolytique.* Une augmentation de la densité de courant est toujours liée à une augmentation de la différence de potentiel existant entre l'électrode et la solution, mais on peut concevoir des modifications à l'électrode qui, à densité constante, fassent varier la tension ; par exemple des réactions chimiques se produisant entre les ions au cours de l'électrolyse. La marche ultérieure du processus influence ces modifications ; de là l'on conclut à la règle suivante pour atteindre notre but : Durée aussi restreinte que possible de chaque expérience.

Nous décrirons dans la suite le dispositif expérimental ; les résultats obtenus ne sont pas dès l'abord faciles à expliquer, aussi avons-nous essayé de résoudre le problème par la méthode que M. Glaser a appliquée à l'étude de la décomposition des solutions aqueuses. On peut ainsi déterminer le potentiel de décharge de chaque ion. La position de ces points sur la courbe de décomposition nous permettra de voir, au moins approximativement, dans quelle proportion un ion déterminé prend part à la réaction pour une tension donnée, en admettant que les autres conditions, concentration et vitesse de formation de cet ion, soient aussi connues.

Nous pourrons en outre savoir, d'après l'aspect de la courbe de décomposition d'une solution, pour laquelle on a déjà déterminé les potentiels de décharge de tous les ions existants, si ces ions prennent part à une réaction avant ou pendant leur décharge. Une réaction de ce genre doit avoir pour effet un abaissement du potentiel de décharge car, en règle générale, elle nécessite une plus faible dépense d'énergie que la séparation des ions à l'état libre.

I. — Tensions de décomposition des solutions alcalines de chlorure et d'hypochlorite

I. *Dispositif expérimental.* — D'une façon générale, le dispositif expérimental est le même que celui de M. Glaser. Comme on n'avait à s'occuper que des phénomènes qui se passent à l'anode, on employait toujours comme cathodes deux électrodes platinées de 20 centimètres carrés de surface, maintenues saturées d'hydrogène durant l'expérience par un courant continu de ce gaz. Une pointe de platine servait d'anode ; elle était fixée au moyen d'un bouchon dans la branche étroite d'un tube en U ; l'autre branche, plus large, était occupée par la cathode. On employait le même dispositif que Glaser pour avoir à sa disposition une fraction quelconque de la force électromotrice fournie par un ou par deux accumulateurs. Un galvanomètre de torsion, couplé en dérivation sur le galvanomètre servant aux mesures et sur la cuve électrolytique, servait à estimer la tension. Avec une résistance de 100 ω, on pouvait ainsi mesurer 0,01 volt ; on pouvait, au moyen d'un shunt, rendre sa sensibilité 10 fois plus faible, ceci aux cas où la force électromotrice était supérieure à 2 volts, déviation limite de l'instrument. Comme galvanomètre on employait un d'Arsonval à lecture directe, dont la sensibilité était de 12×10^{-7} amp. par division. On l'avait choisi si peu sensible, car dans l'intervalle de 1,7 à 2 volts, qu'on voulait surtout étudier, le courant est déjà relativement intense.

II. *Expériences et discussion des résultats.* — Les intensités de courant sont indiquées en divisions du galvanomètre. Le quotient $\frac{\Delta I}{\Delta E}$ représente le rapport de la variation d'intensité à celle de tension.

---

(1) *Zeits. für Elek.* I, 474.

(2) *Zeits. für anorg. Chem.* XVI, 198 et 329. Voir aussi « *Grundriss der technischen Elektrochemie* », par Haber, p. 418.

Tension	I. — NaOH. N		II. — NaOH. N, NaCl. N.	
	Intensité	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$	Intensité	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$
1,1	1,0	»	1,0	»
1,2	1,5	5	1,0	»
1,3	1,5	0	1,0	»
1,4	1,7	2	1,2	»
1,5	1,9	2	1,8	»
1,55	2,2	6	2,1	6
1,60	4,0	36	3,6	30
1,65	7,8	76	8,0	88
1,70	14	124	16	160
1,75	23,5	190	23	140
1,80	51	550	50	540
1,85	85	680	82	640

On voit, pour la solution normale de soude, que $\frac{\Delta I}{\Delta E}$ varie continuellement entre 1,6 — 1,75 v. Cette variation est beaucoup plus faible au-dessus de 1,75 v. et l'on trouve graphiquement que le point anguleux est à 1,70 v. ; il faut corriger cette valeur car le courant en ce point a déjà une valeur notable. La résistance du galvanomètre étant de 101,5 ω. et celle de la cuve à électrolyse de 265, on trouve pour correction 0,01 v. Le point de décomposition est donc 1,69 volt. La deuxième série, effectuée sur une solution normale de soude et de chlorure de sodium ne présente aucune différence avec la première. Remarquons tout de suite qu'on peut calculer de la façon suivante le potentiel de décharge des ions $\overset{-}{Cl}$: La tension de décomposition d'une solution normale d'acide chlorhydrique, est, comme la force électromotrice d'un élément à gaz H | Cl, de 1,31 v. En solution alcaline, le potentiel de décharge des ions $\overset{+}{H}$ doit être notablement plus élevé, vu la faible concentration en ces ions. On déduit de la conductibilité de l'eau pure que la concentration en ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ de l'eau pure est à 18° de $0{,}8 \times 10^{-7}$ mol. gr. par litre, le produit $[H] \times [OH]$ est donc égal à $0{,}64 \times 10^{-14}$. C'est aussi la concentration des ions $\overset{+}{H}$ dans une solution alcaline normale. Quand la concentration en un ion monovalent s'abaisse d'une puissance de dix, le potentiel de décharge de cet ion s'élève de 0,058 volt; pour l'exposant — 14,36 il s'élèvera de 0,83 volt. C'est aussi la valeur que calcule Nernst à partir de la différence de potentiel, observée par le Blanc et Ostwald, entre deux électrodes d'hydrogène placées dans des solutions normales d'alcali et d'acide, en tenant compte de la force électromotrice au contact de ces deux solutions. Ce calcul donne une différence de potentiel de 0,81 volt. A 25° la concentration en ions $\overset{+}{H}$ d'une solution alcaline normale est 10^{-14} et l'élévation correspondante du potentiel d'une électrode d'hydrogène, 0.81 volt. Le potentiel du chlore qui se dégage d'une solution normale en soude et en chlorure de sodium, par rapport à une électrode d'hydrogène, est donc 1,31 + 0,82 (moyenne) = 2,13 volts. Pour une solution normale-décime de soude, le point de décomposition est 2,07, pour une solution $\frac{1}{100}$ N 2,01, pour une solution $\frac{1}{1000}$ N 1,96 volt. On comprend donc que la série II ne présente pas d'autre point anguleux que la série I. Pour pouvoir aller plus avant avec la tension, il faut choisir une solution dont la teneur en alcali soit moindre.

Dans le tableau suivant se trouvent les mesures effectuées sur une solution 0,01 N en soude et normale en NaCl (III).

E	I	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$	E	I	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$
1,40	0,6	»	1,85	40	100
1,45	0,6	0	1,90	44	80
1,50	0,8	4	1,95	46	40
1,55	0,9	2	2,00	48	40
1,60	1,5	12	2,05	49	20
1,65	3,2	34	2,10	51	40
1,70	11	156	2,15	57	120
1,75	24	260	2,20	68	220
1,80	35	220	2,25	81	366

Outre le point anguleux de l'hydroxyle, on en remarque un second assez accentué à 2,1 volts. En corrigeant ce nombre de $i \times r$ on trouve 2,07 v. La faible proportion d'ions $\overset{-}{OH}$ à l'électrode suffit pour

expliquer que le quotient différentiel redevienne plus petit au-dessus du point anguleux de l'hydroxyle. La valeur calculée pour le point anguleux $\overline{Cl}$ était de 2,01 volts, la valeur trouvée est donc trop forte. On ne peut guère donner une explication de ce fait ; il se peut qu'il provienne d'une erreur sur le coefficient de dissociation de l'eau ; les différentes méthodes donnent, en effet, des valeurs peu concordantes. La valeur de Nernst devrait cependant concorder. En tous cas il ne se produit pas de dépolarisation du chlore.

La courbe obtenue avec une solution 0,001 N en soude et N en NaCl présente un aspect analogue.

E	I	ΔI (pour 0,05 v.)	E	I	ΔI (pour 0,05 v.)
1,5	0	»	1,90	6,9	0
1,6	0,9	0,45	1,95	7,0	0,1
1,65	1,7	0,8	2,00	7,9	0,9
1,70	3,6	1,9	2,05	25	17,1
1,75	6,0	2,4	2,10	41	16
1,80	6,8	0,8	2,15	70	29
1,85	6,6	0,1	2,20	95	25

Là aussi le point anguleux du chlore est situé plus haut qu'on ne le calcule, à 2,00 v. au lieu de 1,96. Le résultat de ces essais est donc, d'un côté, positif. Au voisinage immédiat du point où l'on calcule le potentiel de décharge de l'ion $\overline{Cl}$, la courbe présente nettement un point anguleux. En fait, il se dégage donc du chlore d'une façon primaire.

Si, expérimentalement, une réaction quelque peu considérable du chlore ne peut se produire qu'à partir du moment où il peut se dégager à l'état gazeux, il réagira d'une façon purement chimique. On en conclut que la *formation d'hypochlorite* serait due à une *réaction secondaire purement chimique.*

Nos résultats rendent, en outre, très peu vraisemblable la formation directe du chlorate à partir des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$; celle-ci ne peut du reste être une réaction purement chimique du chlore séparé sur la solution, puisqu'à la température ordinaire il ne se produirait, dans ce cas, que de l'hypochlorite. Mais il se peut très bien que ce soit à partir des ions de l'acide hypochloreux que se forment, d'une façon secondaire, les ions de l'acide chlorique. Pour le vérifier, il faut tout d'abord voir comment l'addition d'hypochlorite à la solution de chlorure modifie la forme de la courbe de décomposition.

Pour éviter que l'hypochlorite ne fût réduit par l'oxygène, il fallait séparer l'anode de la cathode afin que l'hypochlorite ne pût arriver au contact de la première.

Dans ce but, on remplissait d'une solution gélatineuse de chlorure de sodium la base de la branche étroite du tube en U. La solution à l'anode et celle à la cathode avaient toujours même teneur en chlorure et en alcali. La solution d'hypochlorite, préparée de la façon ordinaire, ne contenait que très peu de chlorate, de sorte que ce sel ne pouvait avoir aucune action.

Les courbes qu'on obtient ainsi ont un aspect différent des précédentes, tout d'abord du fait qu'on forme ainsi un élément galvanique Pt | NaClO | PtH^2.

Cet élément possède une force électromotrice d'environ 1,3 volt.

En outre, l'addition d'hypochlorite provoque une augmentation de l'intensité de courant déjà au-dessous de 2 v. de sorte qu'on ne pouvait plus atteindre le point anguleux du chlore. Pour pouvoir suivre autant que possible le phénomène, on plaça en dérivation sur le galvanomètre une résistance de 6 ω., rendant ainsi la sensibilité 18 fois plus faible.

Les nombres ainsi obtenus, avec une solution 0,01 N. NaOH, 0,01 N. NaClO et N. NaCl, consignés dans le tableau suivant, permettent à peine de conclure à un second point anguleux.

E	I	ΔI	E	I	ΔI
0,9	— 0	»	1,90	14,5	2,5
1,1	— 2	»	1,95	17	2,5
1,3	0	»	2,00	20	3,0
1,5	0	»	2,05	22,8	2,8
1,6	1	»	2,10	25,5	2,7
1,65	2	1	2,15	29	3,5
1,70	3,5	1,5	2,20	32	3,0
1,75	6	2,5	2,25	36	4
1,80	9,5	3,5	2,30	36	3
1,85	12	2,5			

En outre, la résistance du galvanomètre, avec sa dérivation devient faible par rapport à celle de l'électrolyte et la correction $i \times r$ devient assez forte.

Au lieu de diminuer la sensibilité du galvanomètre, on essaya donc de réduire l'intensité du courant, d'abord en diminuant le teneur en alcali (série VII), ensuite celle en hypochlorite (série VIII).

Tension	VII. — 0,001 NaOH. 0,025 NaClO 1 NaCl.		VIII. — 0,01 NaOH 0,001 NaClO 1 NaCl.	
	I	ΔI	I	ΔI
1,5	9,8	»	0	»
1,55	1,0	0,2	—	—
1,60	1,0	0	1	—
1,65	1,2	0,2	1,7	0,7
1,70	2,0	0,8	3	1,3
1,75	3,0	1	6	3
1,80	3,3	0,3	10	4
1,85	4,2	0,9	14	4
1,90	6,0	1,8	16,3	2,3
1,95	9,8	3,8	18	1,7
2,00	16	6,2	21	3
2,05	23	7	22,5	1,5
2,10	30	7	26	3,5
2,15	40	10	32	6
2,20	53	13	35	3
2,25	67	14	37,5	2,5
2,30	84	17	32,8	1,3
2,35	97	13	39	0,2
2,40	—	—	42,5	3,5
2,45	—	—	50	7,5
2,50	—	—	62	12
2,55	—	—	88	26
2,60	—	—	102	14

D'après ces séries, on ne voit nulle part de nouveau point anguleux réel correspondant au potentiel de décharge des ions $\overline{ClO}$. De fait, il est très vraisemblable que cet ion, très oxydable, est oxydé avant qu'il perde sa charge. Il est vrai que l'on ne trouve pas non plus de point correspondant à ce phénomène. Il semble, en outre, que le point anguleux des ions $\overline{OH}$ devient plus apparent, car la solution est riche en ces ions, et que, même pour une teneur en alcali de $\frac{1}{1000}$ N., le point anguleux du chlore s'efface. Et, en effet, c'est dans l'intervalle de 1,7 — 2 volts que l'oxydation se produit, et cela d'autant mieux que la solution est plus riche en ions hydroxyle.

Le renforcement du point anguleux $\overline{OH}$ ne provient pas, et cela mérite une remarque spéciale, de la dissociation hydrolytique de l'hypochlorite. Si c'était le cas, le phénomène se ferait sentir beaucoup plus fortement dans une solution 0,001 N. de soude.

L'élévation du potentiel du chlore est beaucoup plus surprenante dans la série VIII ; elle est d'environ 0,2 v. Remarquons de suite que le point anguleux se trouve, dans ce cas, à la place où nous trouverons dans la série suivante, le potentiel de décharge de l'ion $\overline{ClO^3}$; ce doit, du reste, être purement accidentel, car les traces de chlorate existant dans une solution 0,001 N. d'hypochlorite n'auraient pu créer un point anguleux aussi net.

La série VIII fut répétée à plusieurs reprises : on remarqua que si l'on électrolysait à plusieurs reprises, sans agiter entre temps la solution, le point anguleux s'avançait toujours plus. Avec une solution fraîche le même fait se reproduisit. Tout ceci parle en faveur d'une influence de la faible quantité d'hypochlorite existant en solution.

L'oxydation de l'hypochlorite peut se produire de diverses façons. Le phénomène chimique même de l'oxydation n'est pas complètement connu ; il n'a pas lieu quantitativement d'après l'équation :

$$3\,NaClO = NaClO^3 + 2\,NaCl$$

et Gay-Lussac (1) a montré que, dans ce cas, il se dégage de l'oxygène. Parmi toutes les réactions possibles, nous en choisirons une qui nécessite l'addition de deux charges positives et qui est exprimée par l'équation :

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH}\,(+\,+)\,(^2) = ClO^3H + \overline{Cl}$$

car les expériences que nous décrirons plus loin s'accordent en sa faveur.

Si la réaction se passe à l'électrode, l'ion $\overline{Cl}$ se déchargera en même temps, d'où nécessité d'une nouvelle charge positive. Ce mode de voir a l'avantage d'expliquer l'élévation du potentiel de décharge du chlore. Comme on observe que de très faibles quantités d'hypochlorite influencent la marche de l'élec-

(1) *Ann. Ch.*, *43*, 179.

(2) Nous désignons ici comme dans la suite par (++) le nombre des charges positives qu'il faut produire pour que la réaction puisse avoir lieu.

trolyse, on doit en conclure que l'oxydation de l'hypochlorite se produit très facilement. Il se peut aussi que l'électrode se sursature facilement par le chlore dégagé dans cette réaction.

La série suivante (IX) se rapporte à une solution 0,001 N. NaOH et N. $NaClO^3$. On voit que le point anguleux de l'hydroxyle est nettement marqué. Au-dessus de ce point l'intensité du courant est variable par suite du manque d'ions $\overline{OH}$ à l'électrode. Elle augmente, lentement d'abord, rapidement ensuite, au-dessus de 2,3 v.

E	I	ΔI	E	I	ΔI
0,9	— 8	»	2,00	35,5	»
1,0	— 7	»	2,05	37	+ 1,5
1,1	— 3	»	2,10	36,5	— 0,5
1,2	0	»	2,15	35	— 1,5
1,3	0	»	2,20	36	+ 1
1,4	0,6	»	2,25	37,5	1,5
1,5	1,2	»	2,30	37,8	0,3
1,6	1,5	»	2,35	42	4,2
1,65	3,5	2	2,40	44	2
1,70	10	6,5	2,45	47	3
1,75	20	10	2,50	54	7
1,80	29,5	9,5	2,55	67	13
1,85	38	6,5	2,60	80	13
1,90	38,5	2,5	2,65	99	19
1,95	37	— 1,5	»	»	»

On déduit graphiquement de ces nombres 2,4 v. ou, toutes corrections faites, 2,36 v. comme potentiel de décharge des ions $\overline{ClO^3}$.

Les résultats obtenus jusqu'ici ne nous renseignent que sur ce qui se passe entre 1,7 et 2,1 v., car on était obligé d'employer un galvanomètre peu sensible. Les phénomènes qui se produisent au-dessous de 1,7 v. nous ont échappé, et, parmi ceux-ci, la perte de charge des ions $\overline{\overline{O}}$, qui a lieu, comme on sait, à 1,08 v.

Il se peut aussi qu'au-dessus de 2 volts, quand la décharge des ions s'effectue sous une forte tension, des réactions nouvelles, ou du moins qui ne jouaient pas de rôle important, se manifestent. Je mentionne ceci parce qu'il est possible d'expliquer de cette façon la réaction trouvée par Haber, suivant laquelle l'acide chlorique se forme en solution acide. Cette réaction, exprimée par l'équation,

$$\overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = ClO^3H + 2\,H^2O$$

est en contradiction avec les courbes de décomposition ainsi qu'avec d'autres résultats que nous examinerons dans la suite.

Pour étudier l'intervalle 1,0-1,6 v., on se servit d'un galvanomètre dont la sensibilité était de 10^{-9} ampères. Les séries X et XI ci-dessous ne présentent aucune différence importante au point de vue du potentiel de décharge des ions $\overline{\overline{O}}$; la première fut effectuée sur une solution normale de soude, la seconde sur une solution normale en soude et en chlorure de sodium. Les tableaux ci-dessous contiennent les lectures faites au galvanomètre au bout de 5, 10 et 15 minutes.

X. — Solution normale NaOH

E	Déviation au bout de : 5′	10′	15′	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$
0,83	300	»	190	«
0,89	290	240	190	0
0,94	262	210	193	60
1,00	260	200	190	— 50
1,04	270	222	193	+ 70
1,09	280	210	200	140
1,14	340	221	210	200
1,18	340	228	220	250
1,23	350	250	240	500
1,29	390	283	272	640
1,35	380	301	290	300
1,40	420	334	321	510
1,46	480	365	352	510
1,51	530	410	391	780
1,56	600	454	430	780

XI. — Solution N.NaOH et N.NaCl

E	Déviation au bout de : 5′	10′	15′	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$
0,82	300	230	204	»
0,89	285	210	204	0
0,94	270	214	204	0
0,995	240	220	207	60
1,04	230	210	199	— 160
1,09	219	203	190	— 180
1,14	228	»	197	+ 140
1,19	257	»	215	360
1,24	»	247	235	400
1,285	»	280	267	646
1,34	»	»	287	400
1,40	370	352	340	883
1,46	442	407	383	720
1,52	567	522	481	1716
1,58	930	800	767	4670

Il est surprenant que les valeurs croissent plus rapidement, après le point anguleux de l'ion $\overline{\overline{O}}$, pour la solution salée que pour la solution alcaline pure,

Bien qu'on n'ait pas constaté directement de nouveau point anguleux, ce rapide accroissement nous le fait prévoir. La série suivante, effectuée avec un galvanomètre 10 fois moins sensible, nous le montre nettement entre 1,36 et 1,42 v. Nous reparlerons de la signification de ce fait.

E	I	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$	E	I	$\frac{\Delta I}{\Delta E}$
0,84	171	»	1,30	200	133
0,905	173	37	1,36	220	332
0,975	174	14	1,42	270	833
1,04	174	0	1,47	325	1100
1,10	178	66	1,53	370	740
1,17	182	57	1,59	440	1166
1,24	192	143			

II. — Relations entre la tension et les rendements en hypochlorite et en chlorate dans l'électrolyse des solutions alcalines de chlorure de sodium

I. — *Méthode analytique.* — La méthode la plus employée pour séparer les acides chlorique et hypochloreux est celle que recommande Œttel. Suivant cette méthode on fait d'abord un dosage iodométrique de l'hypochlorite, puis on titre le chlore total au moyen du sulfate ferreux et du permanganate. Abstraction faite de l'inconvénient à se servir du sulfate ferreux pur, car on ne peut employer le sel de Mohr, cette méthode nous semble peu pratique pour doser de faibles quantités. La détermination de l'hypochlorite par iodométrie est certes exacte, mais quand, pour doser le chlore total, on mélange la solution qui contient de l'hypochlorite avec la solution acide du sel ferreux, il se produit une perte sensible en acide hypochloreux et en chlore.

Bhaduri ([1]) a essayé de remédier à cet inconvénient. Il propose d'opérer en solution alcaline, c'est-à-dire qu'il précipite d'abord la solution de sulfate ferreux par un alcali, qu'il fait bouillir le protoxyde de fer ainsi obtenu avec la solution à analyser, puis qu'il dissout dans l'acide chlorhydrique. Naturellement toute l'opération doit se faire dans une atmosphère d'acide carbonique. La difficulté de la méthode réside dans le fait que l'oxyde ferrique produit est alors très peu soluble. On le dissout par une longue ébullition, mais la solution précipite de nouveau un peu par refroidissement et sa couleur est telle que la titration devient impossible. Il serait important de savoir comment Bhaduri a surmonté cette difficulté que d'autres expérimentateurs ([2]) ont déjà reconnue, car, pour le reste, sa méthode est certainement plus exacte que la précédente. Bien que moins commode, le procédé suivant nous paraît préférable.

On verse la solution d'hypochlorite et de chlorate dans une éprouvette étroite contenant de l'acide sulfurique dilué. Dans ces conditions, l'acide hypochloreux mis en liberté se décompose ; on chasse alors le chlore formé par un fort courant d'air. Pour éliminor les dernières traces de chlore il faut prolonger ce courant quelquefois pendant deux heures. On s'assure de la fin de l'opération en faisant passer les gaz dans une solution de KI.

On ne peut donner de preuve directe de l'exactitude de cette méthode, car si l'acide sulfurique dilué décompose l'hypochlorite, l'acide concentré attaque aussi le chlorate. La concordance des résultats obtenus prouve, en tous cas, qu'il n'y a pas d'erreurs accidentelles. Il est évident qu'après avoir décomposé l'hypochlorite on peut employer le sel de Mohr au lieu du sulfate ferreux. Nous avons obtenu, par exemple, les résultats suivants : on titrait d'abord une quantité déterminée d'une solution de chlorate (Essai 1), on additionnait ensuite une quantité égale de la solution de 10 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite du commerce, on décomposait l'hypochlorite et l'on retitrait (Essais 2 à 5). Pour oxyder complètement une même quantité de sel de fer, il a fallu employer les quantités suivantes d'une solution de permanganate :

Essai 1. 23,3
» 2. 22,9
» 3. 22,6
» 4. 22,6
» 5. 22,6

La différence entre les résultats 1 et 2 à 5 s'explique par la teneur en chlorate de la solution d'hypochlorite.

Nous observons encore, au sujet de la détermination iodométrique, que lorsqu'on a affaire à des solutions fortement basiques d'hypochlorite, et c'était le cas de nos expériences, on ne peut guère compter sur la pureté absolue de l'alcali employé. Aucune des sortes de potasse que nous avons pu acheter à Göttingen n'était utilisable pour les analyses. Si l'on ajoute une solution de potasse à une solution acide d'iodure de potassium, il se produit toujours une séparation d'iode. De même, une fois la titration achevée, la couleur de l'iode reparaît d'une façon si rapide et si intense qu'on ne peut guère apprécier la fin de la réaction. Nous ne pouvons dire si ce fait provient de faibles quantités de fer, existant dans la potasse à l'état de ferrate et qui, par addition d'acide, fournissent des sels ferriques, ou d'un autre oxydant. En tous cas il se produit beaucoup moins avec les différentes soudes.

(1) *Zeits. für anorg. Chem.*, XIII, 385.
(2) Cf. Mendelezeff. — *Grundl. der Chemie*, 1018.

De ce chef, toutes les expériences furent effectuées sur des solutions de chlorure de sodium et de soude.

La solution de permanganate employée était à peu près 0,01 normale. A cette dilution il faut toujours ajouter du sulfate de manganèse pour titrer, quand la solution contient un chlorure. La fin de la réaction devient alors difficile à saisir et l'on dut renoncer à ce mode d'analyse pour les essais effectués avec de faibles tensions.

On distillait alors avec de l'acide chlorhydrique pour déterminer le chlore total. Le ballon à distiller était tout en verre, sans bouchon ni caoutchouc; le col se terminait par un entonnoir à robinet. On remarqua toutefois que, là aussi, la réaction n'est pas quantitative. On traitait 50 centimètres cubes de la solution à analyser par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Si la teneur en hypochlorite était telle que ces 50 centimètres cubes correspondissent à moins de 1,5 cm³ d'hyposulfite 0,01 N., on pouvait distiller ainsi, en recevant les produits de la distillation dans une solution d'iodure de potassium, sans qu'il se séparât de l'iode. Le même fait se produisait pour une solution de chlorate de concentration correspondante. On institua alors les expériences suivantes. On prit 1, 2, 3 et 4 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite 0,01 N. en chlore actif, et l'on mélangeait avec 50 centimètres cubes d'une solution alcaline concentrée de chlorure de sodium analogue à celle qu'on voulait employer dans les essais électrolytiques. On distillait ensuite avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Voici les résultats obtenus :

Quantité employée	cm³ de $Na^2S^2O^3$ trouvés	cm³ de $Na^2S^2O^3$ calculés	Différence
1 cm³	—	1 cm³	1 cm³
2 »	0,5 cm³	2 »	1,5 »
3 »	1,4 »	3 »	1,6 »
4 »	2,4 »	4 »	1,6 »

Il en résulte que la perte absolue en chlore est à peu près constante, en employant bien entendu toujours la même quantité d'acide chlorhydrique. Le même essai fut fait sur une solution de chlorate dont 10 centimètres cubes équivalaient à 14,5 cm³ d'une solution 0,01 N. d'hyposulfite :

Quantité employée	cm³ de $Na^2S^2O^3$ trouvés	cm³ de $Na^2S^2O^3$ calculés	Différence
1	—	1,45	1,45
2	1,3	2,90	1,6
3	2,7	4,35	1,65
4	4,3	5,80	1,5

Ici encore la perte en chlore, à peu près constante, est comprise entre 1,5 et 1,6 cm³ d'une solution de 0,01 N. de $Na^2S^2O^3$.

Il est très invraisemblable que l'hypochlorite ne soit pas complètement détruit par l'acide chlorhydrique; de même il est impossible que tout le chlore ne soit pas chassé lors de l'ébullition, car en ajoutant de l'iodure de potassium à la solution refroidie, il ne se sépare point d'iode.

Il faut donc qu'il y ait eu réaction du chlore sur la solution. Or, il se peut très bien qu'en solution contenant beaucoup d'ions $\overline{OH}$ la réaction

$$HClO^3 + 5\,HCl \doteq 3\,H^2O + 3\,Cl^2$$

change de sens. On a déjà prouvé (¹) que le chlore à froid peut réagir sur l'eau en formant les acides chlorique et chlorhydrique; on a supposé aussi qu'il se forme d'abord de l'acide hypochloreux (²). Nous aurons à revenir sur cette conception qui, si elle n'est pas prouvée, est au moins vraisemblable. En outre, s'il se forme, à chaud, de l'acide chlorique et s'il ne se décompose pas immédiatement, il peut se transformer en acide perchlorique.

On a corrigé l'erreur provenant de la perte en chlore en ajoutant 1,5 aux résultats trouvés en centimètres cubes d'hyposulfite. Malgré cette correction, les très faibles rendements peuvent être erronés de plusieurs unités pour cent. Cela n'a pas, du reste, grande importance, car nous nous occupons plutôt de la comparaison des résultats que de leur valeur absolue.

2. *Méthode expérimentale.* — La cuve à électrolyse était formée par deux cylindres contenant chacun environ 50 centimètres cubes, ayant à leur base une tubulure longue de 3 centimètres et de 0,8 cm² de section. On reliait ces deux tubulures au moyen d'un tuyau de caoutchouc qu'on fermait à l'aide d'une pince après chaque essai. On dut rejeter, à cause de leur trop grande résistance, des récipients de verre de forme un peu différente, réunis au moyen d'un tube de verre muni d'un robinet. Le circuit principal

(1) Cf. Klimenko. — *D. Ch. Ges.*, *28*, 2558.
(2) Cf. Klimenko. — *Loc. cit.* — Poper. — *Ann. de Chem.*, 227 et 231.

contenait, outre la cuve à électrolyse, un ampère-mètre et un voltamètre. Comme source de courant on employait une batterie d'accumulateurs pouvant fournir 2, 4, 6, 8 et 10 volts.

On attachait la plus grande importance à la mesure de la force électromotrice et, comme les phénomènes étudiés se passent à l'anode, on en mesurait le potentiel par rapport à une électrode au calomel, construite suivant les indications d'Ostwald. On effectuait ces mesures suivant la méthode de compensation de Poggendorf-Du-Bois-Raymond, et l'on comparait chaque jour les accumulateurs qu'elle nécessitait à un élément Clarke en employant la méthode de Fechner. Pour permettre les comparaisons avec les courbes de décomposition, on ne rapportait pas les valeurs à l'électrode de calomel = 0,56 v., mais à l'hydrogène en solution acide normale = 0. D'après Neumann, la force électromotrice de cette dernière électrode par rapport à la première est de 0,31 v. Pour tous les essais où l'on ne faisait pas circuler l'électrolyte,on mesurait directement le potentiel de l'anode par rapport à une électrode d'hydrogène. Dans ce but, le compartiment anodique de la cuve à électrolyse était muni d'une seconde tubulure placée aux 2/3 de la hauteur, qu'on reliait, de la même façon que la première, au récipient qui contenait l'électrode d'hydrogène. Comme indicateur on se servait d'un électromètre capillaire de Lippmann, modèle d'Ostwald, qui permettait d'apprécier 0,002 v., sensibilité bien plus que suffisante. Pour d'autres essais on s'est aussi servi d'un galvanomètre d'Arsonval dont la sensibilité était de 122×10^{-5} v. Le voltamètre employé était un voltamètre à cuivre ; la solution avait la composition indiquée par Œttel.

3. *Expériences avec des tensions inférieures à 2 volts.* — On voulait tout d'abord constater si, comme on pouvait s'y attendre d'après l'aspect des courbes de décomposition, la formation d'hypochlorite n'a lieu qu'à partir de 2 volts. Les premiers essais, plutôt qualitatifs, montrèrent que ce n'est pas le cas. Le courant le plus faible qu'on puisse mesurer avec un ampèremètre au centième, fournit toujours des quantités sensibles d'hypochlorite. On entreprit donc une série d'expériences à très bas voltage. On se servait d'un élément Leclanché (Hélios), dont la force électromotrice était de 1,435 v. La solution contenait 20 % NaCl et 4 % NaOH. D'une façon générale on n'employait que des solutions alcalines, condition nécessaire pour que la composition de la solution ne variât pas au cours de l'expérience. L'électrode normale d'hydrogène était toujours placée dans un liquide de même composition que l'électrolyte. Comme anode on utilisait une lame de platine polie.

Essai I.— Potentiel de l'anode par rapport à l'électrode d'hydrogène 1, 15-1,36 v.— L'intensité de courant se mesurait avec le galvanomètre d'Arsonval qui servait aux mesures de tension et dont la sensibilité était de 12×10^{-7} ampères. Au début de l'électrolyse, on remarquait une forte décroissance du courant, correspondant à l'accroissement de la polarisation. Au bout de quelque temps l'intensité devenait constante ainsi que la tension. L'intensité était alors en moyenne de $1,2 \times 10^{-5}$ ampères, la quantité totale de 1,32 amp.-sec. environ. Cette donnée n'est pas exacte à plus de 10 % car l'essai fut continué durant la nuit sans qu'on mesurât l'intensité.

1 ampère sec. correspond à	1,31 mgr. Iode
1,32 ampère sec. correspond à	1,73 »
Trouvé	1,68 »

Le rendement a donc été égal aux 97 % du rendement théorique.

Un second essai dans les mêmes conditions donna un rendement de 78 % :

Quantité d'électricité = 2,08 amp.-sec.	= 2,73 mgr. Iode
Trouvé.	2,19 »

Essai 3. —	Tension	1,3-1,4 v.
	Quantité	4,3 amp.-sec.
	Rendement	40 %

Dans tous ces cas on n'a pas déterminé la quantité de chlorate produit.

Ces fortes différences s'expliquent, d'une part, parce que le courant n'était pas mesuré exactement, d'autre part, par le fait que la tension croissait trop vite dans les deux premières expériences ; ceci était causé par les variations à la cathode et la forte résistance en circuit. Dès le début, la tension était plus forte dans l'essai 3.

Les essais suivants, effectués sous des tensions un peu plus fortes, ont donné des rendements beaucoup plus faibles. Dans ces essais on mesurait le courant au moyen d'un voltamètre.

Essai 4. —	Tension.	1,44-1,5 v.	Cuivre précipité	0,0055 gr.
	Iode trouvé	0,48 mgr.	Rendement	2,23 %
Essai 5. —	Tension	1,45-1,54 v.	Cuivre précipité	0,026 gr.
	Iode trouvé	1,9 mgr.	Rendement	1,9 %
Essai 6. —	Tension	1,55-1,59 v.	Cuivre précipité	0,0603 gr.
	Iode trouvé	0,71 mgr.	Rendement	0,31 %

Même au-dessus de 1,6 v., le rendement en hypochlorite reste très faible. On obtient dans cas un courant notable avec dégagement abondant d'oxygène.

Essai 7. — Tension	1,85-1,89 v.	Rendement	1,57 %
Essai 8. — Tension	1,87-1,89 v.	Rendement	2 %
Essai 9. — Tension	1,97-2,05 v.	Rendement	2,76 %

On ne peut rien dire au sujet du rendement en chlorate dans ces essais, vu les inexactitudes du dosage de faibles quantités de ce sel. Les essais suivants avaient pour but de constater s'il se fait du chlorate entre 1,7 et 2 volts. On ne doit pas les comprendre dans la même série que les précédents, car ils ont été effectués avec de plus fortes quantités de courant et avec une anode platinée afin d'assurer l'exactitude des analyses. Les essais qui suivent démontrent l'importance de ces conditions. L'influence

de la nature de l'électrode est compliquée, mais elle est très importante comme le montrent, par exemple, les expériences de Haber.

Essai 10. — Tension . . . . 1,7-1,75 v.

Electrode non platinée

Cuivre précipité	0,1100 gr.
Iode total	0,0143 gr.
Iode correspondant à l'hypochlorite	0,0024 gr.

Rendement 3,2 % { 16,6 % d'hypochlorite ; 83,4 % de chlorate }

Essai 11. — Tension . . . . 1,82-1,89 v.

Electrode platinée

Cuivre précipité	0,0674 gr.
Iode total	0,0047 gr.
Iode correspondant à l'hypochlorite	0,0029 gr.

Rendement 1,3 % { 64,7 % d'hypochlorite ; 35,3 % de chlorate }

Essai 12. — Tension . . . . 1,82-1,95 v.

Electrode platinée

Cuivre précipité	1,0072 gr.
Iode total	0,327 gr.
Iode correspondant à l'hypochlorite	0,126 gr.

Rendement 8,1 % { 38,3 % d'hypochlorite ; 61,7 % de chlorate }

En admettant que le chlorate se forme à partir de l'hypochlorite, on comprend que le rendement croisse en même temps que la durée de l'expérience.

Le résultat de tous ces essais est le suivant.

Contrairement à l'hypothèse qui se dégageait des courbes de décomposition, il se forme, aux plus petites tensions pouvant donner naissance à un courant (d'environ 10^{-5} ampères) de l'acide hypochloreux. Il est aussi prouvé qu'il se produit du chlorate déjà au-dessous de 2 volts.

La formation d'hypochlorite, à la tension très basse de 1,2 v., fait supposer, à côté de la réaction principale qui, conformément aux courbes de décompositiou, se passe au-dessus de 2 volts et doit être envisagée comme une réaction secondaire chimique, un autre processus donnant naissance à de l'hypochlorite.

Puisqu'il se forme des acides oxygénés du chlore à ces basses tensions, il est probable que les ions $\overset{--}{O}$ entrent en réaction. Nos expériences n'ont, à la vérité, montré aucun abaissement du point anguleux des ions $\overset{--}{O}$. Il nous semble cependant que l'explication du phénomène par la réaction :

$$\overset{-}{Cl} + \overset{--}{O} (+ +) = \overset{-}{ClO}$$

est la seule possible.

La tension minimum à laquelle cette réaction peut se passer — et nous en donnerons plus loin une preuve en montrant les relations qui existent entre l'élément à oxydation $H^2_{pt} \mid NaClO_{pt}$ et ce phénomène — n'est pas très éloignée de 1,08 v., tension à partir de laquelle l'oxygène libre peut se dégager.

Il est évident que cette réaction n'absorbera plus qu'une faible partie du travail du courant dès que les ions $\overset{-}{OH}$ entreront en jeu, par suite de la faible proportion et de la faible vitesse de formation des ions $\overset{--}{O}$.

De fait, déjà au-dessus de 1,4 v., cette réaction ne forme qu'une faible partie du phénomène total. Une réaction de ce genre ne doit pas influencer le potentiel de décharge du chlore.

En tenant compte de la production d'hypochlorite,on pourrait ramener les phénomènes qui se passent, pour les potentiels à l'anode que nous venons d'envisager, aux équations :

$$NaCl + H^2O = NaClO + H^2$$

ou

(1) $$H^2O = H^2 + O$$

(2) $$NaCl + O = NaClO.$$

Le calcul de la force électromotrice nécessaire pour que cette réaction s'effectue, basé sur les données de la thermochimie et sans qu'on tienne compte du deuxième principe, présente, dans ce cas, peu d'intérêt,car il faut faire entrer en ligne de compte le travail nécessaire à la décomposition de l'eau ; le calcul de ce travail concorde mal avec les faits, vu la grandeur excessive du coefficient de tempéra-

ture. L'élément $NaClO \mid H^2$ représente bien exactement la réaction inverse, mais la mesure de sa force électromotrice et de son coefficient de température, qui nous permettrait de déduire exactement la tension cherchée, doit être liée à de telles difficultés, que, de ce côté, on ne peut contrôler l'expérience.

Au-dessus de 1,4 v. il se produit une diminution rapide, très surprenante, du rendement en hypochlorite.

Rappelons, pour éclaircir ce point, que les courbes de décomposition indiquent, en cet endroit, l'entrée en jeu d'une nouvelle réaction. Les ions qui y prennent part doivent exister en faible proportion car le point anguleux est peu accentué. Il se peut qu'à cette tension les ions $\overline{ClO}$ réagissent de nouveau avec les ions $\overset{=}{O}$ et soient totalement détruits d'après l'équation :

$$\overline{ClO} + \overset{=}{O} (+ +) = \overline{Cl} + O^2.$$

Il est sans importance de savoir s'il y a formation d'un produit intermédiaire quelconque. En tous cas cela peut causer un accroissement de l'intensité du courant. Si le fait est vrai, on doit, en électrolysant avec cette tension une solution d'hypochlorite, diminuer sa teneur en ce sel. On électrolysa donc une solution d'hypochlorite avec 1,43 v. (élément Leclanché). Le compartiment cathodique contenait une solution alcaline de chlorure de sodium pur, il était relié par un étroit siphon au compartiment anodique. Comme terme de comparaison, on maintenait agitée, pendant l'expérience, une solution d'hypochlorite de même titre que celle qui servait d'électrolyte, en contact avec une lame de platine.

Le résultat fut le suivant :

I. — Solution électrolysée			II. — Solution type		
Numéros	Teneur		Numéros	Teneur	
	Initiale	Finale		Initiale	Finale
1	5,6 $cm^3 Na^2S^2O^3$	4,6 cm^3	1	5,6 cm^3	5,2 cm^3
2	5,6 »	4,7 »	2	5,6 »	5,3 »

Il se produit donc bien uue diminution de la teneur en hypochlorite, et cela nous explique cette surprenante diminution du rendement. Au-dessus de 1,6 v. la production d'hypochlorite recommence à augmenter lentement pour utiliser, à 2 volts, 3 °/₀ du courant total. Il faut donc admettre qu'un nouveau phénomène se produit. La rapidité de l'action du chlore sur l'alcali ne peut être que très faible, vu la dilution du chlore à l'électrode, pour des tensions inférieures au potentiel de décharge.

Il ne faut pas s'étonner que, dans cet intervalle, la quantité d'hypochlorite produite soit si faible par rapport à celle du chlorate. Il ne se produit évidemmant pas d'autre phénomène que celui que mettront en évidence les expériences ci-dessous.

4. — *Expériences avec des tensions supérieures à 2 volts.* — Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'on peut atteindre, avec des tensions très faibles, des rendements qui n'ont encore été observés dans aucun cas. Le fait qu'on ne les a pas encore signalés provient évidemment de ce que tous les observateurs voulaient se placer dans des conditions qu'on pût réaliser dans l'industrie. Nos expériences ne rentrent nullement dans ce cadre ; celles qui ont fourni les meilleurs rendements étaient effectuées avec une densité de courant de 10^{-5} ampères pour une surface de 8 centimètres carrés. Pour obtenir une intensité de 1 ampère, il faudrait prendre des électrodes 100 000 fois plus grandes. En outre, la lenteur excessive du processus rend toute application pratique impossible. Dans l'intervalle de 1,7-2 volts, on peut naturellement opérer avec de beaucoup plus fortes densités de courant. C'est ainsi qu'on peut effectuer un essai (12) avec 1,5 ampère pour 20 centimètres carrés de surface ; il est vrai que la surface était rendue plus considérable par le fait que l'électrode était platinée. Ces essais n'ont, il est vrai, pas d'intérêt industriel, vu le faible rendement.

Remarquons, en outre, qu'on n'a déterminé jusqu'ici le potentiel de décomposition du chlorure de sodium qu'en solution neutre ; et l'on n'a trouvé, naturellement, qu'un seul point anguleux net, celui des ions chlore.

Or, s'il s'agit d'applications industrielles, on n'opérera pas avec des tensions qui soient tout juste supérieures au potentiel de décomposition. C'est de cette façon qu'ont été effectuées toutes les expériences d'Œttel aux densités de courant comprises entre 1,46 et 14,6 amp.-dcm^2. La plus petite de ces densités correspondait dans nos essais à la force électromotrice de 2,4 v. environ. Il est vrai que la densité de courant ne détermine pas, d'une façon absolue, la tension. D'après les rendements nous pouvons conclure que la tension a été plus élevée.

Comme complément au travail d'Œttel, je me proposais d'opérer dans les mêmes conditions ; mais on remarqua bien vite que les régularités qu'on attendait étaient masquées par des actions perturbatrices encore inconnues. De fait, on remarqua dans la suite que beaucoup de conditions accessoires qui réagissent sur le phénomène, la température, la durée de l'expérience, le matériel servant d'électrode aux hautes tensions, l'état d'agitation du liquide, empêchent de voir l'influence de faibles variations de la force électromotrice ou de la densité de courant. En examinant les courbes de décomposition, on est amené à faire des expériences entre 2,4 et 3 volts. Cet intervalle comprend, en effet, des phénomènes

caractéristiques ; c'est aussi dans ces limites que le rapport des quantités d'ions $\overline{\mathrm{OH}}$ déchargés à celles d'ions $\overline{\mathrm{Cl}}$ varie le plus. La solution employée dans les essais suivants avait la même composition que la précédente, elle contenait 4 % NaOH et 20 % NaCl.

Dans le tableau suivant, la colonne 1 indique le potentiel de l'anode par rapport à une électrode d'hydrogène ; la colonne 2, la quantité de courant exprimée en grammes de cuivre ; la colonne 3, la quantité de chlore actif exprimée en centimètres cubes d'une solution 0,01 N. d'hyposulfite ; la colonne 4, le rendement, en % du rendement théorique, en hypochlorite ; la colonne 5, le rendement total en chlorate et en hypochlorite ainsi que la proportion d'hypochlorite et de chlorate.

TABLEAU I

Essai n°	Volts 1	Cu (gr.) 2	$Na^2S^2O^3$ (cm³) 3	NaOCl % 4	NaOCl + $NaClO^3$ % 5
1	1,8 — 2	0,0200	2,6	2,1	4,1 { 51,2 NaOCl / 48,8 $NaClO^3$ }
2	2,08 — 2,13	0,0215	4,6	4 4	6,8 { 64,7 / 35,3 }
3	2,11 — 2,21	0,0504	21,8	7,5	13,8 { 54,3 / 45,7 }
4	2,1 — 2,25	0,0700	33,4	7,4	15,2 { 48,6 / 51,4 }
5	2,21 — 2,31	0,0614	45,2	7,5	23,4 { 32,1 / 67,9 }
6	2,31 — 2,35	0,0540	44	4,7	25,9 { 18,1 / 81,9 }
7	2,46 — 2,58	0,05188	47	4,2	28,9 { 14,5 / 85,5 }
8	2,84 — 2,9	0,053	63,2	1,1	37,9 { 2,9 / 97,1 } (13,9)
9	3,07	0,0540	68	1,2	40 { 2,9 / 97,1 }
10	3,26	0,0564	68,8	0,8	38,3 { 2,4 / 97,6 } (14,2)

On ne peut, malgré de faibles écarts, méconnaître une grande régularité des résultats. On observa tout spécialement une influence remarquable de la nature de l'électrode. Les essais 1-7 ont été effectués avec l'électrode de 18 centimètres carrés déjà employée pour les expériences avec 0,05 — 0,4 amp., les essais 8-10 avec une électrode de 2,7 cm² non platinée. Pour les mêmes tensions on obtient avec une électrode à surface mate des rendements beaucoup plus faibles :

Essai n°	Volts 1	Cu (gr.) 2	$Na^2S^2O^3$ (cm³) 3	NaOCl % 4	NaOCl + $NaClO^3$ % 5
11	2,66 — 2,85	0,0574	38,2	2,6	21,1 { 12,3 / 87,7 }
12	2,91 — 2,99	0,0606	42,6	2,1	22,4 { 9,4 / 90,6 }
13	3,02 — 3,08	0,0477	22,8	0,5	15,2 { 3,3 / 96,7 }

On crut tout d'abord pouvoir expliquer cette différence par la production de perchlorate. Les essais entrepris pour vérifier cette hypothèse montrèrent qu'elle n'était nullement admissible.

On ne peut naturellement pas doser directement le perchlorate. On devait, pour y arriver, mesurer l'oxygène qui se dégage, ce qu'on fit au moyen d'une burette à gaz analogue à celle de Hempel.

Dans les essais 8 et 10, les rendements en perchlorate, mesurés de cette façon, sont indiqués entre parenthèses ; on trouva en outre que dans les expériences faites avec l'électrode employée dans les essais 11-13, il ne se produit pas des quantités bien différentes de perchlorate. Bien plus, le rendement total était plus faible. L'explication de ces faits nécessite une étude nouvelle. Le fait que l'acide perchlorique peut se produire en solution alcaline a déjà été remarqué par M. Winteler et par M. Forster.

On doit se rendre d'autant mieux compte des phénomènes, que les composés produits par le courant sont plus complètement soustraits à son action ultérieure. Nous avons essayé d'atteindre ce but en faisant circuler l'électrolyte. Une burette laissait couler goutte à goutte l'électrolyte dans une tubulure

recourbée aboutissant juste au-dessous de l'anode formée d'une fine toile de platine. Le départ du liquide se faisait par un petit siphon. La vitesse d'écoulement des gouttes de liquide, qui a une grande importance, se réglait au moyen d'un métronome. Une fois l'opération finie, on réunissait le liquide de la cuve à électrolyse au liquide écoulé et l'on faisait l'analyse. La quantité de courant correspondait à 0,02 — 0,03 gr. de cuivre; la densité variait de 2 — 15 ampères par 100 centimètres carrés.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Comme pour les autres séries on remarque un accroissement surprenant du rendement total, un accroissement du rendement relatif en chlorate et une diminution du rendement en hypochlorite à mesure qu'on augmente la tension. Les mesures effectuées sans faire circuler l'électrolyte montrent d'abord un accroissement, puis une diminution du rendement en hypochlorite. Dans la série ci-dessous on n'a pas remarqué la première partie de la courbe; les mesures commençaient à trop forte tension.

TABLEAU II

Essai	Tension	% NaClO	% $NaClO + NaClO^3$
1	2,6 -2,69	19,8	42,2 { 47 NaClO / 53 $NaClO^3$
2	2,7 -2,73	13,2	43,5 { 28 / 72
3	2,79-2,82	10,5	42 { 25 / 75
4	2,81-2,84	9,2	44 { 81 / 79
5	2,90-2,94	7,8	49 { 16 / 84
6	2,95 2,96	8,0	50 { 16 / 84

On remarque les mêmes faits avec une solution à 2 % NaOH et 20 % NaCl.

A 2,6 volts pour une densité de 2 amp./dcm² le rendement en hypochlorite fut de 24,3 %;
entre 2,86 — 2,88 v. et pour 6 amp. de 7,6 %;
entre 2,85 — 2,87 v. et pour 14 amp. de 9 %.

Il nous semble utile de faire remarquer que dans ces deux derniers essais ainsi que dans la série précédente, la densité de courant a passé de 6-8 amp./dcm² à 14-15 amp./dcm² sans que la tension et le rendement varient d'une quantité bien sensible On ne peut décider s'il s'agit là d'une dépolarisation réelle produite par la réaction qui se passe à cette tension, ou si la variation de tension est si lente que la variation de densité soit presque sans influence.

Quant au rendement total, il est un peu plus élevé en général lorsqu'on fait circuler l'électrolyte. Cette différence s'explique par le fait que le rendement relatif en hypochlorite est aussi un peu plus élevé; ceci correspond bien à ce qu'on attendait: les produits de la réaction sont plus soustraits à une action ultérieure du courant. Si le perchlorate se forme à partir du chlorate, ce qui est vraisemblable, vu les analogies chimiques, il doit, dans ce cas, se produire moins de perchlorate.

On fit encore des essais pour suivre le phénomène dans ses étapes successives. On électrolysait une solution comme dans les dernières expériences, ensuite on ajoutait de la solution initiale de façon à faire un volume connu (250 centimètres cubes). Une portion de cette solution était analysée, le reste de nouveau électrolysé dans les mêmes conditions, analysé de nouveau et électrolysé une troisième fois. Comme on ne pouvait employer à l'analyse qu'une faible partie de la solution, on opérait avec des quantités de courant un peu plus considérables (correspondant à 0,07 — 0,08 gr. Cu).

Les résultats obtenus furent les suivants:

TABLEAU III

I. — Tension: 2,95-2,98 volts

	NaClO %	$NaClO + NaClO^3$ %
1'	6,3	45 { 14 NaClO / 86 $NaClO^3$
2	4	40 { 10 / 90
3	2,6	40 { 6,5 / 93,5

II. — Tension 2,89-2,94 volts

1	5,0	42 { 12 / 88
2	4	44,5 { 9,5 / 90,5
3	1,5	47 { 6,3 / 93,7

Une solution à 8 % NaOH et 20 % NaCl se comporte de la même façon.

III. — Tension 2,93-2,96 volts

1	5,7	38 { 15 / 65
2	4,0	38 { 11 / 89
3	1,5	40 { 4 / 96

Tous ces essais furent effectués en établissant une circulation de liquide : l'électrolyte contenait 2 %, 4 % et 8 % de soude. On ne remarqua de différences importantes que sur le rendement en chlorate ; mais ces différences étaient irrégulières et peuvent s'expliquer par le fait que l'analyse, effectuée par réduction au moyen du sel de Mohr sur de petites quantités de chlorate (la dixième partie du chlorate produit), est certainement peu exacte. On ne se basera donc, pour tirer des conclusions de ces expériences, que sur la valeur absolue du rendement en hypochlorite.

Discussion des résultats

Nous avions conclu, de l'aspect des courbes de décomposition, que la production de chlorate ne peut provenir d'une combinaison des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$. Nous avons ensuite vu qu'une réaction chimique secondaire, analogue à celle qui donne naissance à l'hypochlorite, ne pouvait pas avoir lieu. On était en droit de supposer que l'hypochlorite prend part à la réaction, puisque le chlorate se forme toujours en même temps que ce sel. On a fait remarquer en outre qu'une faible teneur en hypochlorite change la forme des courbes de décomposition et que ce changement provient, très probablement, d'une oxydation de l'hypochlorite.

Cette hypothèse est confirmée par les résultats consignés dans les tableaux I-III. En particulier le tableau III nous montre que, pour des électrolyses répétées d'une même solution, le rendement en chlorate croît et celui en hypochlorite décroît constamment. On en déduit immédiatement que des solutions contenant de l'hypochlorite fournissent, par électrolyse, plus de chlorate que des solutions alcalines pures ; que le chlorate se forme donc à partir de l'hypochlorite. On pourrait s'étonner de ce que la répétition de l'électrolyse n'ait pas une influence plus considérable, mais il faut considérer que ce qui est surtout important, c'est la concentration de la couche immédiatement voisine de l'anode, bien plus que la concentration du reste de l'électrolyte. C'est pour cela que l'oxydation de l'hypochlorite, à haute tension, est si complète (Cf. tab. I, essais 9 et 10), que nous ne trouvons que peu de ce sel à l'analyse et que son existence dans la solution ne fait pas varier beaucoup le rendement en chlorate parce qu'elle ne fait pas beaucoup varier non plus la concentration de la couche voisine de l'anode.

Nous avons déjà plusieurs fois émis l'hypothèse que la formation, même chimique, du chlorate est liée à une production intermédiaire d'hypochlorite. Il nous semble qu'il existe un cas, dans l'électrolyse des solutions alcalines de chlorure, où cette intervention est indubitable.

C'est celui auquel se rapportent les tableaux I et II. On remarque que dans les expériences du tableau II, effectuées en faisant circuler l'électrolyte, le rendement en hypochlorite est beaucoup plus élevé que pour les essais du tableau I. C'est qu'en faisant circuler l'électrolyte de cette façon, on supprime la cause de la production de chlorate. Ici aussi l'influence n'est pas très considérable, mais c'est que, pour les besoins de l'analyse, on a dû choisir une vitesse de circulation assez faible afin de ne pas avoir à traiter de trop fortes quantités de liquide.

Un autre résultat important se déduit des variations du rendement avec la tension et la densité du courant. Les expériences effectuées dans l'intervalle 2,1 — 2,5 volts (Cf. tableau I), nous montrent que :

1) *Quand on augmente la tension, on augmente aussi le rendement total en chlorate et hypochlorite.*

Cela signifie que le rapport du nombre des ions $\overline{Cl}$ déchargés à celui des ions $\overline{OH}$ déchargés dans le même temps croît lorsqu'on fait croître la tension. Ce résultat se conçoit de lui-même. Si en effet, au moment de la décharge des ions $\overline{Cl}$, la concentration de la couche voisine de l'anode en ions $\overline{OH}$ n'est pas assez forte pour que le passage du courant, de la solution à l'électrode, s'effectue uniquement par ces ions, ce sera encore bien moins le cas si la tension et la densité de courant sont plus considérables.

2) Quand on *augmente* la tension et la densité de courant, *le rapport du chlorate à l'hypochlorite croît.*

3) Dans les mêmes conditions le rendement absolu en hypochlorite croît d'abord (2,1 — 2,3 v.), puis décroît.

Il est très suprenant que les rendements relatifs en hypochlorite atteignent 50 $^0/_0$ entre 2,1 et 2,2 v., chiffre qui n'a jamais été atteint en solution fortement alcaline. Le résultat que nous avons énoncé en second lieu, comparé à notre première conclusion, nous amène à dire que lorsque le rapport $\frac{\overline{Cl}}{\overline{OH}}$ augmente, le rapport du chlorate à l'hypochlorite formés augmente aussi ; et ceci est en contradiction directe avec les observations faites jusqu'ici (expériences d'Œttel).

Nos observations sont aussi en contradiction avec les hypothèses d'Haber sur la formation de l'hypochlorite et du chlorate, hypothèses qui se résument dans les équations :

$$(1) \qquad \overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH$$

réaction qui nécessite deux charges positives.

$$(2) \qquad \overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = ClO^3H + 2\,H^2O$$

réaction qui nécessite six charges positives.

Haber tire lui-même de ces équations la juste conclusion que lorsque le rapport $\frac{\overline{Cl}}{\overline{OH}}$ croît, le rapport du chlorate à l'hypochlorite doit décroître. Nous avons prouvé le contraire. Nous allons tout d'abord parler des contradictions réelles qu'on rencontre dans les observations de MM. Haber et Œttel, pour parler ensuite de celles qui ne sont qu'apparentes.

Nous pouvons partir des mêmes considérations que Haber. Si la réaction, comme cela résulte de nos expériences, se produit d'autant mieux qu'il y a plus de chlore déchargé par rapport à l'hydroxyle, elle ne doit pas dépendre plus de la quantité des ions $\overline{OH}$ que de celle des ions $\overline{Cl}$. *L'équation de Haber ne peut donc répondre aux faits.* — Nous avons vu, en effet, que le chlorate ne peut se former directement à partir des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$; il semble bien plutôt qu'il se produit par l'intermédiaire de l'hypochlorite. On peut, tout d'abord, penser à exprimer la réaction par l'équation :

$$\overline{ClO} + 3\,\overline{OH}\,(+ + + +) = ClO^3H + H^2O.$$

l'ion $\overline{ClO}$ étant formé, d'après Haber, à partir d'un ion $\overline{Cl}$ et d'un ion $\overline{OH}$, d'après nous à partir de deux ions $\overline{Cl}$. En tous cas, cette équation conduirait au fait qui nous oblige à rejeter celle de Haber : le chlorate se formerait d'autant plus facilement que le rapport $\frac{\overline{OH}}{\overline{Cl}}$ serait plus grand.

Il semble donc qu'on ne peut admettre que l'équation :

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH}\,(+ +) = ClO^3H + \overline{Cl}.$$

En supposant que cette réaction se passe à l'électrode, une nouvelle charge positive sera employée pour faire passer l'ion Cl à l'état neutre.

D'après notre hypothèse que la formation de l'hypochlorite est essentiellement une réaction secondaire, chimique, la production d'un ion $\overline{ClO}$ nécessite la décharge de deux ions $\overline{Cl}$ suivant l'équation.

$$Cl^2 + 2\,NaOH = NaCl + NaOCl + H^2O.$$

Pour produire une molécule d'acide chlorique il faudra donc décharger 4 ions $\overline{Cl}$ et 1 ion $\overline{OH}$ et il se reformera 1 ion $\overline{Cl}$. Cette équation est donc conforme à nos résultats. La production de chlorate dépend plus de la concentration en chlore qu'en ions $\overline{OH}$. Pour le calcul du rendement, il est évident qu'il est indifférent de savoir ce qu'est l'équation de réaction. Il faut toujours six charges électriques pour oxyder une molécule de NaCl en $NaClO^3$. Pour la formation de 2 ions ClO il faut quatre charges. D'après notre équation il en entre encore deux en jeu et il se forme une molécule de $HClO^3$.

Pour la formation de l'hypochlorite nous pouvons aller un peu plus avant. Il y a deux choses possibles :

1) Addition des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$ ou 2) action chimique secondaire du chlore sur l'alcali. Une preuve de la seconde hypothèse réside dans le fait que nous avons constaté une dépolarisation sensible. Nous référant à notre conclusion sur la formation de l'hypochlorite, nous trouvons qu'on peut calculer le ren-

dement total à partir du rendement initial en hypochlorite. On conçoit ainsi le saut qui se produit dans le rendement en hypochlorite au point de décharge des ions $\overline{Cl}$. Ce fait, sur lequel nous avons insisté, ne peut se comprendre que si la formation d'hypochlorite est due à une réaction secondaire.

En outre, si l'ion $\overline{ClO}$ se formait par combinaison d'un ion Cl avec un ion $\overline{OH}$, on ne pourrait trouver d'équation possible suivant laquelle la production de chlorate dépendrait plus du nombre des ions $\overline{Cl}$ que de celui des ions $\overline{OH}$, condition que nous avons reconnue nécessaire. *Donc, l'équation*

$$\overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH.$$

ne peut pas convenir.

Le fait que le rendement en hypochlorite croît d'abord, puis décroît quand la tension s'élève, provient simplement de l'oxydation de ce sel en chlorate.

Ceci mérite peut-être encore un éclaircissement. Cette équation donne une condition nécessaire pour qu'il existe entre la tension et le rendement un rapport qu'on a vérifié expérimentalement. Mais la condition n'est pas suffisante. Il se pourrait très bien que, avec la même équation, dès qu'il se produit de l'hypochlorite, même aux faibles tensions, il s'oxyde complètement. Mais il faut remarquer que les ions $\overline{ClO}$ doivent tout d'abord atteindre une certaine concentration dans la couche voisine de l'anode pour prendre part au phénomène de décharge. Cette concentration croît, quand la tension augmente, dans le même rapport que le nombre des ions $\overline{Cl}$ qui se déchargent, et l'oxydation de l'hypochlorite devient plus complète. Comparons maintenant nos résultat à ceux d'Œttel, bien qu'ils soient obtenus dans des conditions très différentes, et expliquons tout d'abord les écarts apparents qu'ils présentent. Les expériences d'Œttel ont été effectuées avec des densités de 1,46 et 14,6 amp./cm². La densité dans l'essai 7 du tableau I correspond à peu près à la première, la seconde n'a jamais été atteinte. Les essais 7 à 10 nous apprennent que le rendement total ainsi que le rapport du chlorate à l'hypochlorite et par conséquent le rapport $\frac{\overline{Cl}}{\overline{OH}}$, tendent vers une limite déterminée ; les plus fortes variations ont lieu dans un intervalle de tension correspondant aux plus faibles densités de courant d'Œttel. Si donc, dans les essais 15 et 10 d'Œttel [1], pour une variation de densité de 1,46 à 14,6 amp., le rapport du chlorate à l'hypochlorite varie de $\frac{98,8}{1,2}$ à $\frac{95,1}{4,9}$ cela ne peut pas provenir d'une variation régulière du rapport $\frac{\overline{Cl}}{\overline{OH}}$: nous avons donc affaire à une réaction secondaire causée par la haute densité de courant.

La valeur de la réduction à la cathode, qui, suivant Œttel, doit être presque exclusivement une réduction de l'hypochlorite, nous donne approximativement la mesure des quantités d'hypochlorite produites dans les différentes étapes de ses expériences. Et l'on voit que la réduction a été plus forte dans l'expérience 15 faite avec la plus faible densité de courant que dans l'expérience 10 ; que donc, en réalité, il s'était fait plus d'hypochlorite dans la première. Nous pensons que ce renversement du rapport peut tenir aussi à ce que, à partir de 2,4 volts, les ions $\overline{ClO^3}$ peuvent prendre part aux phénomènes de décharge en assez forte proportion. Le rendement, qui devrait être plus considérable, est ainsi diminué. De fait, le rendement dans ces deux expériences est à peu près le même.

La différence est beaucoup plus grande pour les essais 8 et 13 d'Œttel. — Avec une solution à 1 °/₀ d'alcali, il trouve, pour une densité de courant de 14,6 amp./dcm², le rapport du chlorate à l'hypochlorite égal à $\frac{51,4}{48,6}$ et pour une densité de 1,46 amp. $\frac{97,1}{2,9}$. Il faut observer à ce sujet que, pour cette teneur en alcali, il peut se produire un appauvrissement en ions $\overline{OH}$; on a effet, dans le KCl, une source d'ions $\overline{Cl}$ très considérable en comparaison de la faible quantité de KOH. Cet appauvrissement doit entraver la production de chlorate et faciliter la décharge des ions ClO^3. Ces deux influences en s'additionnant expliqueraient le résultat final.

Toutes ces expériences à tension élevée sont du reste compliquées par l'élévation de température qui se produit aux électrodes et par le dégagement abondant de gaz qui favorise la diffusion.

Cette remarque est encore bien plus applicable aux essais de Haber avec des densités de courant de 2, 20 et 200 amp./dcm². Il est certain qu'à ces tensions, les réactions entre ions se passent tout différemment, il n'est pas impossible qu'il se produise une combinaison des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$. Il nous semble, en tous cas, impossible de tirer de ces expériences exceptionnelles des conclusions sur la marche du phénomène primitif, tant que l'on n'aura pas déterminé exactement l'influence des densités élevées sur une réaction, et tant que, surtout, on n'aura pas prouvé que le chlore qui se dégage avec

(1) Cf. *Zeits. für Elek.* I, 478.

une telle rapidité à ces tensions, ne réagit pas beaucoup plus énergiquement que dans d'autres circonstances. Nous avons pris comme ligne de conduite la simplification la plus grande possible des conditions expérimentales : séparation de l'anode et de la cathode, durée faible des expériences, tension et densité de courant réduites, enfin, choix d'une solution avec laquelle on fut sûr qu'il ne se produisait pas, pendant l'expérience, des variations sensibles de la concentration.

En résumé, voici les principaux résultats obtenus :

1) Il se forme de l'hypochlorite dès que le potentiel de l'anode par rapport à une électrode d'hydrogène atteint 1,2 volt. La réaction a lieu, entre 1,2 et 1,3 volt, presque quantitativement suivant l'équation

$$\overline{Cl} + \overline{O}\,(+\,+) = \overline{ClO}.$$

2) La production d'hypochlorite en forte proportion ne commence qu'à 2,1 volts. Elle résulte de l'action secondaire du chlore formé sur l'alcali.

3) *a*. Le chlorate est produit dans une réaction entre ions, nécessitant l'action de deux charges positives, mais

b non par combinaison des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$, mais bien à partir des ions ClO déjà existants, probablement d'après l'équation :

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH}\,(+\,+) = ClO^3H + \overline{Cl}.$$

Procédé électrolytique de préparation des chlorates, bromates et iodates alcalins.

Par **M. Muller.**

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, V, p. 469.)

Förster et Jorre (1) ont montré récemment que la formation électrolytique des chlorates alcalins est due à l'oxydation de l'hypochlorite du chlorure par l'acide hypochloreux libre. Ce résultat acquis, la question de l'iufluence d'autres oxydants se pose d'elle-même.

Le tableau suivant indique avec quelle rapidité des quantités équivalentes d'acide acétique, sulfurique et chromique ajoutées à une solution d'hypochlorite transforment ce sel en chlorate.

Dans cette expérience comme dans les suivantes on a déterminé l'hypochlorite par la méthode de Penot, l'oxygène total par l'iodométrie et l'oxygène à l'état de chlorate par différence, en suivant les indications de Förster et Jorre.

Dans l'action des acides sur l'hypochlorite de potasse, le chlorate commence à cristalliser au bout d'une heure environ, aussi a-t-on dû prendre un échantillon spécial pour déterminer l'oxygène total. On laissait réagir 1 centimètre cube de l'acide sur 1 centimètre cube de la solution d'hypochlorite, et, au bout de 17 heures on dosait dans le mélange l'oxygèue total. On a, pour le cas de l'acide chromique, soustrait de l'oxygène total l'oxygène correspondant à l'acide chromique, qui, dans la détermination iodométrique entrait aussi en réaction car on peut admettre que sa quantité n'a pas varié.

Temps écoulé après le mélange	10 cm³ de la solution d'hypochlorite furent additionnés de			
	10 cm³ d'eau	13 cm³ d'acide acétique N	10 cm³ d'acide sulfurique N	10 cm³ d'acide chromique N
	Grammes d'oxygène à l'état d'hypochlorite dans 100 cm³			
	1,45	—	—	—
10 minutes	—	0,96	0,92	0,88
35 »	—	0,62	0,62	0,42
60 »	—	0,55	0,56	0,32
2 heures	1,45	0,49	0,55	0,26
4 »	—	0,41	0,49	0,16
17 »	1,44	0,30	0,29	0,10
	Grammes d'oxygène total dans 100 cm³			
Au commencement .	1,52	—	—	—
Après 17 heures . .	1,52	1,48	1,46	1,49

Puisque, en présence d'acide chromique, la transformation de l'hypochlorite en chlorate s'accélère beaucoup, on pouvait supposer qu'en ajoutant à une solution de chlorure de potassium du chromate de potasse, et en électrolysant sans diaphragme, l'hypochlorite produit s'oxyderait plus rapidement en chlorate et qu'on amoindrirait ainsi les pertes dues à la réduction effectuée par le courant.

(1) *Journ. f. prak. Chem.*, 1899, 59, p. 53.

Pour étudisr l'influence du chromate on fit deux essais en suivant les indications d'Œttel (1).

On se servit d'un récipient de verre de 550 centimètres cubes de capacité. Une lame de platine d'environ 29 centimètres carrés servait de cathode ; de chaque côté, à environ un centimètre et demi, une anode plus petite, également en platine. Les électrodes et un tube pour le dégagement des gaz étaient fixés dans un bouchon fermant hermétiquement le récipient. Un voltamètre à gaz tonnant, un ampèremètre, un voltmètre et un voltamètre à cuivre étaient placés dans le circuit. Au cours de l'électrolyse on faisait plusieurs prises de gaz. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants. L'intensité de courant était de 4,5 ampères.

Essai II. — La solution contenait 30 °/₀ de NaCl.

Température 45° — 50° Tension 3,9 à 4 volts
$D_c = 0,18$ amp./cm² $D_a = 0,075$ amp./cm².

Temps (heures)	Rendement du courant °/₀	Réduction °/₀	Décomposition de l'eau °/₀
1	52,3	41,3	6,4
2	35,5	53,3	11,2
3	33,4	54,7	11,9
4	33,1	54.5	12,4
18	30,8	56,7	12,5
21	32,8	54,8	12,4

Il s'était précipité 112 grammes de Cu dans le voltamètre, correspondant à 28,2 gr. O^2. La solution contenait 9,26 gr. oxygène actif soit 32,8 °/₀ *du rendement théorique.*

Essai III. — La solution contenait 30 °/₀ de NaCl et 0,18 °/₀ de K^2CrO^4.

Température 42° — 50° Tension 4,1 à 4,7 volts
$D_c = 0,18$ amp./cm² $D_a = 0,075$ amp./cm².

Temps (heures)	Rendement du courant °/₀	Réduction °/₀	Décomposition de l'eau °/₀
1	83,5	3,8	12,7
2	77,6	2,4	20,0
3	69,5	0,8	29,7
4	71,6	2,1	26,3
18	68,7	2,8	28,5
21	67,9	3,6	28,5

Il s'était déposé dans le voltamètre 102,05 gr., de cuivre correspondant à 25,75 gr. d'oxygène. La solution contenait 17,92 gr. d'oxygène actif, soit 69,6 °/₀ *du rendement théorique.*

Un essai fait dans les mêmes conditions que le précédent, à 10° durant 23 heures, fournit un rendement encore meilleur ; il s'était aussi formé du perchlorate en proportion sensible, ce qui en pourrait faire un moyen d'obtention des perchlorates directement à partir des chlorures.

Le rendement de 69,6 °/₀ obtenu dans l'expérience III dépasse tout ce qui a été fait en solution neutre et même les rendements, reconnus les meilleurs, obtenus par Œttel (2) en solution alcaline.

On voit que ce résultat est obtenu du fait que la réduction diminue beaucoup ; il semble donc, au premier abord, d'accord avec la supposition que nous avons faite. La détermination de la quantité d'hypochlorite en solution montra cependant qu'en ce cas on n'est pas en droit de rien conclure sur la teneur en ce sel, d'après le chiffre de réduction qu'on obtient par l'analyse des gaz.

La quantité d'hypochlorite dans 500 centimètres cubes de solution était à la fin de l'essai II de 1,15 gr., à la fin de l'essai III de 1,79 gr. et les derniers chiffres de réduction obtenus ont été 54,5 °/₀ et 3,6 °/₀. Contre toute attente on voit que la plus forte valeur de la réduction correspond à la plus faible quantité d'hypochlorite. De ce chef il faut attribuer l'action du chromate, en majeure partie, à ce que d'une façon ou d'une autre il empêche la réduction à la cathode.

Il parut donc possible qu'une addition de chromate favoriserait aussi la production des bromates et des iodates par électrolyse. Comme on le sait (3) ces sels sont de nouveau réduits par le courant à l'état de bromures et iodures, de telle sorte qu'au bout de peu de temps le rendement devient très faible. La supposition qui précède se trouva en réalité parfaitement exacte. Sans vouloir donner ici tous les essais effectués, nous en citerons deux poursuivis pendant assez longtemps et dans des conditions que nous estimons très favorables.

On opérait dans un récipient en verre de 120 centimètres cubes, bouché comme le précédent. Deux lames de platine de 10 centimètres carrés de surface, distantes d'environ 1 centimètre, servaient d'électrodes. L'intensité du courant était de 1 ampère.

(1) *Zeits. f. Elek.*, 1895, nº 11 et 15.

(2) Ce rendement n'est pas le plus élevé qu'on puisse obtenir. L'auteur décrira prochainement un procédé permettant d'obtenir jusqu'à 88 °/₀ du rendement théorique.

(3) Pauli. — *Zeitz f. Elek.* 1897. 474. — Förster et Mewes, *Journ. für prakt. chemie*, 1897, 56, 353.

Essai IV. — La solution (100 centimètres cubes) contenait 20 grammes KI, 1 gramme KOH et 0,18 gr. K^2CrO^4.

Température 40° $D_a = D_c =$ 0,1 amp./cm² Tension 3,3 à 3,7 volts.

Temps (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Décomposition de l'eau %
1	98,7	9,8	0,5
2	97,5	1,4	1,1
4	99,1	0,9	0,0
15	96,7	0,0	3,3
16	91,0	1,8	7,2
17	91,4	1,3	7,3
19	81,7	0,4	17,9
21	27,3	0,6	72,1
22	9,1	4,3	86,6

Il s'était déposé 26,18 gr. de cuivre dans le voltamètre, correspondant à 6,6 gr. O^2. On a obtenu par cristallisation 21,5 gr. de KIO^3, correspondant à 4,823 gr. O^2 et la solution contenait encore 0,8258 gr. O^2 soit au total 5,6488 gr., c'est-à-dire 85,6 % du rendement théorique. Si l'on ne tient pas compte des dernières heures on arrive à 97 % *du rendement théorique*. Théoriquement 20 grammes, KI devaient au bout de 19,3 heures être totalement transformés en KIO^3. On a obtenu 97,7 % de l'iodure oxydé en iodate.

Essai V. — La solution contenait 20 % de KBr et 0.18 % K^2CrO^4.

Température 32° — 36° $D_a = D_c =$ 0,1 amp./cm² Tension 2,5 — 4,1 volts.

Temps (heures)	Rendement du courant %	Réduction %	Décomposition de l'eau %
1/2	97,3	2,1	0,6
3	94,8	2.5	2,7
13	93,7	4,1	2,2
14	90,6	6,1	3,5
19	93,1	3,7	3,2
21	94,5	3,3	2,2
23	90,7	4,4	4,9
25	90,2	3,9	5,9
26	91,8	3,4	4,8
28	82,5	3,1	14,4
30	64,2	3,1	32,7

Dans le voltamètre, il s'était déposé 34,75 gr. de cuivre, correspondant à 8,77 gr. d'oxygène. Par cristallisation on a obtenu 19,85 gr. $KBrO^3$ valant 0,706 gr.O^2. Il restait dans la solution 2,1752 gr. O^2. Au total on a obtenu 7,8812 gr. O^2 soit 89 % du rendement théorique. Ici aussi le rendement des 21 premières heures est en moyenne de 94 % *du rendement théorique*. Théoriquement les 20 grammes de Br auraient dû être oxydés en $KBrO^3$ au bout de 26,9 heures. On a obtenu les 37,6 % du bromure oxydé en bromate.

On a obtenu d'aussi bons résultats avec les sels de soude, et, sur une plus grande échelle, en employant 500 centimètres cubes de solution à 20 %.

On a fait un certain nombre d'expériences pour déterminer les conditions les plus favorables à divers points de vue.

Il est nécessaire, pour obtenir un produit pur, d'employer une anode de platine. Avec une anode de charbon la solution se colore en brun ainsi que les cristaux qui se forment. Il se dépose aussi de la poussière de charbon mécaniquement enlevée des électrodes ; les sels en y cristallisant paraissent briser la couche superficielle du charbon. Comme cathode on peut employer le platine, le fer, le nickel et le cuivre ; il faut rejeter le plomb et le zinc. Voici les chiffres exprimant la réduction dans l'électrolyse d'une solution neutre de NaBr avec une cathode formée de ces métaux.

Essai VI

Métal de la cathode	Réduction % minimum	Réduction % maximum	Métal de la cathode	Réduction % minimum	Réduction % maximum
Platine	0,2	2,9	Cuivre.	2,9	3,8
Nickel.	2,1	2,5	Plomb.	5,6	15.5
Fer.	2,6	3,9	Zinc	20,0	30 8

Quant à la composition de l'électrolyte, une addition d'alcali augmente pour les chlorures et bromures la quantité d'eau décomposée, elle n'a pas d'influence sur le rendement pour les iodures : c'était à prévoir, vu les valeurs du potentiel de décharge des ions hydroxyle et halogènes.

Il est important, au moins pour les iodures et bromures, d'agiter constamment l'électrolyte, car autrement le sel en cristallisant entraîne de l'halogène.

Les solutions concentrées ou diluées sont également appropriées à l'électrolyse. En effet, on n'observe une diminution du rendement que lorsque la solution est très fortement appauvrie.

On essaya aussi de faire varier la teneur en chromate. Si on l'augmente, la décomposition de l'eau augmente lentement ; si on la diminue c'est la réduction qui s'accroît.

Les sels où le chrome est à l'état d'oxyde jouent le même rôle que le chromate ; ils sont oxydés par le courant. En tous cas, à la fin de l'expérience, on ne trouve pas que la teneur en acide chromique ait varié.

En général, on opère à température élevée pour diminuer le voltage. Pour les chlorures il faudrait tenir compte du fait qu'au-dessous de 25° on obtient une proportion sensible de perchlorate. Pour les iodures et bromures, le rendement est aussi bon à froid qu'à chaud, car on ne peut oxyder par électrolyse les bromates ni les iodates, même en refroidissant fortement. Dans ce cas il ne faut pas dépasser 50°, car à plus haute température on observe une plus forte réduction.

On peut faire varier la densité de courant dans de larges limites, comme le montrent les essais.

Il est difficile de donner une explication de l'influence du chromate.

En tous cas, on remarque, après l'expérience, que la cathode possède un aspect mat qui n'est pas celui propre au platine ; dans cet enduit on reconnut du chrome

Il y a deux cas possibles : Ou bien la cathode se recouvre d'une fine couche d'hydrate de chrome, agissant comme la chaux qui forme un diaphragme empêchant la réduction, dans l'électrolyse des solutions de chlorure de calcium [1]. Cela expliquerait que le voltage fût plus élevé pour les solutions contenant du chromate, quoiqu'on puisse expliquer ce fait par une variation de la polarisation de l'hydrogène. Mais le fait que l'hypochlorite oxyde rapidement l'hydrate de chrome en acide chromique est contraire à cette hypothèse ; il faudrait alors que l'hydrogène réduisît CrO^3 en Cr^2O^3 dans le même rapport ou NaOCl oxyde Cr^2O^3 en CrO^3, et dans ce cas la valeur de la réduction ne donnerait aucune indication.

Il se pourrait aussi qu'à la surface de la cathode, il se formât un alliage de chrome. C'est un fait d'expérience [2] que les chlorates alcalins subissent une réduction plus ou moins forte suivant qu'on emploie tel ou tel métal comme cathode, et l'on peut supposer que le chrome métallique qui formerait la cathode empêcherait une forte réduction. Et, en effet, les métaux qui empêchent la réduction présentent à la fin de l'électrolyse une surface blanche et mate, tandis que le zinc et le plomb se recouvrent d'une masse poreuse facile à enlever. Ce phénomène s'éclaircirait peut-être si l'on admet que tous les métaux qui forment avec le chrome, dans l'électrolyse, un alliage poreux et peu compact, ne peuvent pas empêcher la réduction de s'effectuer [3]. Mentionnons aussi que les sels de manganèse n'ont pas la même action.

Enfin, nous faisons remarquer que, suivant toute vraisemblance, une addition de chromate sera favorable dans tous les cas où il faut protéger de la réduction des produits d'oxydation se formant à l'anode.

Etude sur les électrodes de charbon, par J. Zeller, (*Zeits. f. Elecktr.*, VI, 1899, n° 40).

L'auteur, après avoir signalé l'importance de plus en plus grande prise par l'emploi des électrodes en charbon artificiel dans l'industrie électrochimique, aborde la question de leur résistance à l'action des électrolytes et des produits de l'électrolyse, en particulier du chlore.

M. Zeller combat l'opinion d'après laquelle les charbons les plus denses seraient aussi ceux qui résistent le plus longtemps. Il cite notamment les observations faites sur les charbons de Girard et Street, marque E. G., de la Société « Le Carbone », dont la densité est égale à 2, et qui auraient une durée inférieure à celle d'électrodes de densité moindre. Le graphite de Ceylan se trouve dans le même cas.

D'après l'auteur, le meilleur point de comparaison pour l'appréciation des charbons employés comme électrodes serait la porosité, déterminée de la façon suivante :

Soit a la densité vraie du charbon prise sur la poudre, et b la densité apparente. On a pour expression de la porosité en $^0/_0$ de la densité vraie :

$$p = 100 \frac{(a - b)}{a}.$$

Si l'on admet, avec Winteler, que la désagrégation des charbons est surtout due à l'action mécanique des gaz, on en conclut que les charbons les moins poreux sont aussi les meilleurs.

Enfin, il y a lieu de tenir compte du rapport entre les résistances spécifiques du charbon et du liquide soumis à l'électrolyse. Si le charbon est plus résistant que l'électrolyte, la densité du courant sur les électrodes sera plus grande dans leur partie supérieure, et par suite la désagrégation plus rapide dans cette région. Il en résulte que les charbons ont tendance à se couper au niveau de l'électrolyte. Dans le cas contraire, les charbons se taillent en biseau, leur épaisseur diminuant du niveau du liquide au fond de la cuve. En résumé, il faut donc assurer une densité de courant uniforme à la surface des électrodes en proportionnant, autant que possible, les deux résistances spécifiques des électrodes et de l'électrolyte.

---

(1) Bischoff et Förster. — *Zeits f. Elek* 1898, n° 20. — (2) Förster. — *Zeits f. Elek*, 1896, n° 16.
(3) Peut-être ces faits sont-ils en rapport avec ceux observés par Brœlig et Haber (D. Ch. Ges. 1898, 15 p. 2741).

SUCRE

Procédé et appareil pour la cuite en grain des jus sucrés et des sirops, pour la cristallisation complète de ceux-ci et pour l'obtention de sucre de bonne qualité marchande.

Par **M. Hermann Claassen.**

Ce procédé a pour but d'obtenir, par l'emploi des moyens les plus simples et dans le laps de temps le plus court possible, une cristallisation sûre et complète des jus sucrés et sirops, et notamment du sirop d'égouttage du sucre, dénommé produit nº 1.

Il existe déjà quelques procédés qui tendent au même but, et qui ont effectivement donné des résultats ; mais ce résultat n'est pas sûr parce qu'on y travaille d'après des règles empiriques, lesquelles donnent quelquefois de bons résultats, mais souvent aussi de mauvais.

Un résultat certain est seulement possible lorsqu'on travaille d'après un procédé qui, comme celui décrit ci-après, repose sur des données scientifiques (1).

Les conditions essentielles nécessaires pour la formation des cristaux et pour leur croissance ultérieure sont une concentration exacte et un mouvement uniforme et réglable de la masse, qui engendre, en tous les points de la dite masse en train de cuire, une température uniforme.

Pour que, dans une solution sucrée, il puisse prendre naissance des cristaux, il faut qu'elle soit sursaturée ; le degré de sursaturation est de grande importance pour la formation des grains et la croissance des cristaux. A ce point de vue, justement, tout est abandonné, dans les procédés actuels, à l'expérience que le praticien chargé de la cuite du sucre doit acquérir peu à peu.

Pour déterminer le degré de sursaturation, j'ai établi la notion du coefficient de sursaturation, c'est-à-dire le chiffre qui est obtenu lorsqu'on divise la quantité de sucre rapportée à 1 partie d'eau, qui est dissoute dans le sirop concentré, par la quantité de sucre qui est contenue à la même température dans le sirop saturé, rapportée également à une partie d'eau.

Comme ce coefficient de sursaturation fixe le degré de sursaturation *à la même hauteur pour toutes les températures,* il constitue le seul facteur déterminant pour la concentration, telle qu'elle doit être choisie dans la formation des grains et pour le développement ultérieur des cristaux.

Pour la formation des grains dans les sirops normaux d'égouttage du produit nº 1, dont il est surtout question ici, c'est-à-dire des sirops de 70-80 de pureté, ce coefficient de sursaturation doit être égal à 1,35 — 1,45 (soit en moyenne 1,4).

Comme les rapports de solubilité du sucre sont dans ces sirops à peu près les mêmes que dans les solutions de sucres pures, il faut donc que dans 1 partie d'eau, il soit dissous :

à 65°	4,2 parties de sucre	à 85°	5,4 parties de sucre
70°	4,5 »	90°	5,7 »
75°	4,8 »	95°	6,3 »
80°	5,1 »	100°	6,8 »

Ces chiffres permettent de calculer la teneur en eau que les sirops d'égouttage doivent avoir pendant la formation des grains. Cette teneur en eau est établie dans la table I ci-après :

TABLEAU I

Teneur en eau

Pour une température de cuite de	Pour une pureté de sirop de 70	75	80
70°	13,5	14,3	15,1
75°	12,8	13,5	14,3
80°	12,1	12,8	13,6
85°	11,5	12,2	12,9
90°	10,9	11,6	12,3
95°	10,0	10,6	11,3

Ces chiffres, qui sont calculés pour une sursaturation moyenne de 1,40, ne correspondent naturellement exactement qu'à un cas particulier ; pour d'autres cas, ils doivent être modifiés dans de certaines limites qui sont peu étendues. Ils fournissent cependant des données précises et tout à fait suffisantes en pratique pour obtenir avec certitude la concentration la plus juste pour la formation des cristaux.

Lors donc que cette concentration a été déterminée de cette manière, il n'y a plus, pour obtenir la

(1) Brevet français, nº 289673 du 7 juin 1899.

formation des grains, qu'à communiquer à la masse concentrée un mouvement uniforme dont l'intensité peut être réglée suivant les besoins. Dans les procédés employés jusqu'à présent, on essayait de produire ce mouvement en introduisant par à-coups et à de courts intervalles de temps des sirops dilués dans l'appareil de cuite dans le vide, comme cela a lieu pour la formation de grains dans les jus épaissis ; ou bien on communiquait à la masse un mouvement par des vis sans fin. Tous ces moyens employés pour mettre la masse en mouvement ne permettent d'atteindre le but qu'imparfaitement, ou avec difficulté. Le seul mouvement qui convient dans l'espèce est celui qui est déterminé par une introduction de vapeur sèche à la partie la plus basse de l'appareil de cuite, au moyen d'un dispositif de répartition. En effet, c'est seulement dans ce cas que la concentration et la température de la masse restent en tous points les mêmes, et on remplit ainsi les conditions les plus importantes pour obtenir une formation de cristaux bonne et uniforme. Ainsi donc, et j'insiste encore une fois sur ce point, la formation des grains a lieu ici, à l'encontre de ce qui se passe en suivant presque toutes les autres prescriptions, seulement par suite du mouvement provoqué par la vapeur injectée dans la masse, sans que, pendant ce temps, il soit introduit du sirop. Il en résulte que dans ce procédé, à l'encontre des autres, la concentration qu'a le sirop à introduire est indifférente ; il peut être tout à fait épais, mais il n'y a aucun inconvénient à ce qu'il soit dilué pour une raison quelconque.

Le traitement ultérieur, auquel la masse cristalline ainsi obtenue est soumise, a pour objet de laisser se développer les cristaux formés, sans formation de nouveaux cristaux. A cet effet, la sursaturation du sirop qui entoure les cristaux, c'est-à-dire de la solution mère, doit être maintenue à un degré moindre que celle durant la formation des grains, pour éviter justement que de nouveaux cristaux ne se forment. Mais elle doit aussi se rapprocher assez sensiblement de cette sursaturation, car la vitesse de développement des cristaux croît avec l'importance de la sursaturation. Le coefficient de sursaturation du sirop doit par suite être 1,3-1,4 (soit en moyenne 1,35) et ce n'est qu'à la fin de la cuite, où la pureté du sirop-mère se rapproche de celle de la mélasse, qu'il doit s'abaisser à 1,2-1,3 ; il faut alors considérer que la solubilité du sucre dans ce sirop impur est un peu plus grande que dans les solutions pures de sucre.

La concentration du sirop-mère, c'est-à-dire sa teneur en substances sèches, croît, malgré l'abaissement progressif du coefficient de sursaturation, à mesure que la cuite se poursuit, et par conséquent la teneur en eau diminue de plus en plus, attendu que plus il s'accumule de non-sucre dans le sirop-mère, plus il cristallise de sucre. En conséquence, dans la table II qui suit, on a subdivisé en quatre périodes la cuite qui suit la formation des grains, à savoir : les périodes 1, 2 et 3 de durée respective à peu près égale, pendant lesquelles en ajoutant du sirop de même qualité, comme au début de la cuite, la pureté du sirop-mère tombe progressivement à 65-62 ; et la période 4 de cuisson ou ébullition avec addition de mélasse, qui a été séparée par turbinage des cuites précédentes. Tandis que les premières périodes durent environ quatre à six heures, la quatrième période d'ébullition avec la mélasse peut être prolongée autant qu'on le désire, suivant que l'on veut abaisser la pureté du sirop-mère déjà dans le vide.

TABLEAU II

Température de la cuite	Teneur en eau du sirop pendant la cuite			
	Premier tiers de la cuite	Deuxième tiers de la cuite	Troisième tiers de la cuite	Ebullition avec mélasse à 60
70°	12,5	12,0	11,5	11,0
75°	12,0	11,5	11,0	10,5
80°	11,5	11,0	10,5	10,0
85°	11,0	10,5	10,0	9,3
90°	10,5	10,0	9,5	8,7
95°	9,5	9,0	8,5	8,1
100°	—	—	—	7,7

Pendant la cuite aussi, il est nécessaire que la masse soit animée d'un mouvement continu et uniforme, et, à cet effet, l'injection de vapeur sèche à la base de l'appareil de cuite est ce qui convient le mieux, non pas seulement à cause de l'uniformité de mouvement qui en résulte, mais aussi et surtout parce qu'ainsi la masse est maintenue constamment en tous ses points à une température correspondant au point d'ébullition pour le degré de vide qui règne dans l'appareil, ce qui n'est pas ou n'est pas toujours le cas pour les autres systèmes d'agitateurs. Ce maintien de la masse à la température d'ébullition est de grande importance dans le procédé actuel, parce que ce n'est qu'à cette condition qu'on peut déterminer en tout temps, à l'aide de l'appareil contrôleur de cuites qui sera décrit ci-après, la saturation ou, ce qui revient au même, la teneur en eau de la masse.

De cette manière on peut, dans un espace de temps de vingt-quatre à trente-six heures de durée totale, désucrer le sirop-mère jusqu'à une pureté qui approche déjà beaucoup de la mélasse. Mais il est plus avantageux d'interrompre la cuite plus tôt et de faire couler la masse dont la cristallisation n'est pas encore complète dans des cuves de cristallisation, c'est-à-dire dans des récipients munis d'agitateurs et de dispositifs de chauffage, où la cristallisation est conduite jusqu'à sa fin, et cela de telle manière que la masse soit remuée encore un temps assez long sans refroidissement à la température de 70-80°. Lorsque la cristallisation a pris fin, on refroidit la masse à 50-60°. A cet état, elle n'est pas propre à être turbinée, car le sirop qui adhère aux cristaux est trop visqueux. Il faut donc mouiller la masse avec de la mélasse diluée, et cela autant que possible, c'est-à-dire jusqu'au *point de saturation.*

On pourrait procéder à ce mouillage directement dans les cuves de cristallisation ; mais il y aurait à cela l'inconvénient que dans le cas où le sirop serait descendu même très peu au-dessous du point, il se dissoudrait du sucre des cristaux de la charge totale, ce qui réduirait notablement le rendement. Pour éviter cet inconvénient, on procède au mouillage seulement lors de l'écoulement de la masse des cuves de cristallisation dans un récipient spécial ou dans une rigole de division qui est munie d'un agitateur, de telle manière qu'on fait arriver dans ce récipient spécial d'un réservoir jaugé une quantité de mélasse diluée, calculée en rapport de la quantité de masse cuite provenant des cuves de cristallisation et en même temps que cette dernière. Lorsqu'on a affaire à des mélasses très visqueuses, on peut, sans avoir à craindre un abaissement sensible du rendement, pousser la dilution du sirop-mère, jusqu'à ce qu'elle arrive légèrement au-dessous du point de saturation, ce qui facilite le travail du turbinage, qui d'abord est très difficile. Ce serait une faute que de pousser le refroidissement des masses avant le turbinage bien au-dessous de 50°, température qui, autrement, est recommandée, car la viscosité des mélasses saturées à de basses températures est énormément plus forte que celle des mélasses saturées à de plus hautes températures.

L'appareil contrôleur de cuites auquel il a été fait allusion à plusieurs reprises dans ce qui précède, et qui permet de déterminer immédiatement la teneur en eau du sirop-mère, consiste en un indicateur de vide ou manomètre, en un thermomètre et en une coulisse à calcul. Il est constitué par une coulisse portant un index fixe et par un index mobile. La coulisse comporte deux échelles ; celle de gauche porte des degrés centigrades de 1 à 30, qui correspondent à l'élévation du point d'ébullition du sirop pendant la cuite, par rapport au point d'ébullition de l'eau pour un même degré de vide. L'échelle droite donne en °/₀ la teneur en eau qui est contenue dans le sirop, lorsque l'élévation du point d'ébullition est égale au degré de température exactement correspondant de l'échelle des températures.

A côté de la coulisse, se trouvent deux autres graduations. Sur l'une d'elles, sont portés les degrés thermométriques suivant la même échelle que celle de la coulisse, tandis que l'autre échelle indique le degré de vide, mais de telle manière que deux divisions voisines désignant 1 centimètre de vide soient écartées l'une de l'autre de la distance qui sépare sur l'échelle des températures les points d'ébullition de l'eau correspondant à ces degrés de vide considérés.

Pour la commodité du service de l'appareil de cuite, on a adapté à celui-ci les deux tables qui ont été données ci-dessus, et on les a recouvertes d'un coulisseau à fenêtre longitudinale, pour mettre en évidence à chaque lecture seulement la tranche verticale de chiffres à considérer.

Pour se servir de la coulisse à calcul, on met l'index qui est solidaire de celle-ci, en regard de la division de l'échelle qui correspond au degré de vide lu sur le manomètre. Puis on place l'index mobile en regard de la division de l'échelle de droite, qui correspond à la proportion d'eau indiquée par les tables de cuisson ; puis on cuit ou concentre le sirop jusqu'à ce que sa température d'ébullition soit montée jusqu'à celle indiquée par l'index mobile sur l'échelle.

Le travail, d'après le procédé qui vient d'être décrit, se présente dans des conditions très simples ; un exemple aidera à le comprendre sans difficulté.

Supposons que le sirop à cuire ait une pureté de 75 et que le degré de vide dans l'appareil de cuite soit constamment 60 centimètres. On remplit alors l'appareil jusqu'à mi-hauteur ou davantage de sirop et on le concentre jusqu'à ce que, d'après la table de l'appareil contrôleur, il ait une teneur en eau de 12 3/4, c'est-à-dire par conséquent jusqu'à ce que le thermomètre de l'appareil de cuite indique une température de 80°. On ferme alors presque complètement les robinets des serpentins de chauffage, et on ouvre le robinet d'admission directe de vapeur sèche dans la masse, jusqu'à ce que l'on trouve dans les échantillons prélevés la quantité nécessaire de fins cristaux, ce qui est généralement le cas au bout d'une heure. Ensuite, on ouvre davantage les robinets des serpentins de chauffe et on ajoute lentement peu à peu du sirop, tandis que la concentration de la masse est réglée d'après la table, de telle sorte que, par exemple pendant la première période de quatre heures, la teneur en eau monte progressivement à 11 1/2 °/₀ ; pendant la deuxième période de quatre heures à 11 1/4 °/₀, c'est-à-dire que, le degré de vide restant constamment 60 centimètres, la température de la masse en train de cuire monte à 81° 1/2, respectivement à 82° 1/2 et 83° 1/2. Au bout de douze heures, l'appareil est à peu près rempli, et on commence alors la cuisson avec addition de mélasse, la teneur en eau tombant alors à 9 1/2 °/₀ et la température s'élevant à 85°. Si le degré de vide ne reste pas constant à 60 centimètres, le contrôle de l'appareil n'est pas rendu plus difficile, car il suffit de placer toujours l'index fixe sur le degré de vide lu au manomètre, et alors l'index mobile, dont la position est arrêtée pour la période correspondante, indique immédiatement la température que la masse doit avoir. Le traitement ultérieur de la masse cuite dans les cuves de cristallisation est suffisamment décrit dans la première partie de ce mémoire.

Cristallisation en mouvement.

Par **M. Prinsen Geerligs**.

(*Ind. Sugar Journal*, 1899, 317.)

Dans un mémoire précédent, j'ai montré (Sugar Cane, 1897, p. 369) qu'en refroidissant en mouvement une masse cuite impure, le rendement en cristallisé était beaucoup plus grand ; en effet, dans le refroidissement de la masse au repos, il se forme de tout petits cristaux, qui, mélangés à la mélasse, font adhérer celles-ci aux cristaux récupérables à la turbine, en augmentant par suite les quantités de vapeur ou de sirop nécessaires au clairçage. Dans la cristallisation en mouvement, au contraire, les petits cristaux ne se forment point et viennent grossir ceux qui existent déjà, tandis que les mélasses sont ainsi moins visqueuses.

Les masses cuites très pures (85 % et au-dessus), ne contiennent que très peu de mélasses, et, dans ce cas, le mouvement à la cristallisation n'augmente pas sensiblement le rendement.

Dans beaucoup de cas, j'ai vu des masses cuites tellement serrées que le quotient des mélasses, existant entre les cristaux, tombait au-dessous de 42 sans empêcher la circulation.

Si l'on pouvait évaporer en une seule fois une masse cuite jusqu'à lui donner le même quotient que la mélasse, la masse serait trop épaisse, et on aurait une perte de sucre. On est donc obligé de laisser dans la masse cuite une quantité d'eau trop grande, et ensuite d'évaporer une seconde fois les mélasses de premier jet et ainsi de suite. Il est évident que si nous pouvons introduire dans la masse une substance qui donne de la fluidité sans dissoudre de sucre, nous pouvons continuer l'évaporation jusqu'à ce que le quotient des mélasses soit réduit à environ 40. Ceci peut être réalisé en introduisant dans la chaudière des mélasses ayant le quotient final que l'on veut obtenir. Ces mélasses maintiennent la fluidité, facilitent la circulation. Si elles dissolvent du sucre, celui-ci pourra être récupéré par refroidissement, et si celui-ci a lieu en mouvement, la récupération se produira sous forme de cristaux ne traversant pas la toile des turbines.

La seule manière permettant d'obtenir en une seule opération tout le sucre cristallisable est de diluer avec les mélasses d'une opération précédente, de continuer l'évaporation jusqu'à un point donné, et ensuite de refroidir en mouvement.

Les procédés doivent varier naturellement un peu, suivant les circonstances ; mais l'expérience a prouvé qu'on pouvait en une seule opération obtenir de la masse cuite provenant d'un sirop à 90 de pureté, d'une part du sucre, et d'autre part des mélasses avec un quotient de 30 %. Cependant ce procédé ne paraît pas recommandable, parce que le sucre qui cristalise en dernier lieu du liquide aussi impur, est coloré, et communique cette couleur aux cristaux sur lesquels il la dépose. J'ai trouvé qu'il était meilleur de laisser les mélasses à 40-45 % de pureté ; ces mélasses 1er jet sont alors cuites à nouveau, puis abandonnées à elles-mêmes jusqu'à ce qu'une cristallisation s'étant opérée, le quotient du liquide restant soit tombé à 30 %. Le sucre ainsi recueilli peut être vendu à un prix rémunérateur et ne risque pas de déprécier le 1er jet.

La meilleure manière d'opérer la cuite est la suivante : La chaudière à cuire ne doit pas être remplie à plus des 2/3, et on arrête l'évaporation quand la masse atteint 90° Brix ; on introduit alors dans la chaudière des mélasses chaudes d'une opération précédente, et on continue l'évaporation jusqu'à un quotient de 70 % environ et une concentration de 94 à 95 Brix. On règle la dose de mélasse suivant le degré de pureté de celle-ci et du sirop, de façon à ce que le mélange ait un quotient moyen de 70 à 73. La température des mélasses introduites doit être un peu plus élevée que celle du sirop concentré, pour éviter tout refroidissement qui dérangerait la marche normale de la cristallisation.

Quelques exemples sont donnés pour expliquer la marche de la cristallisation secondaire. Pour la suivre, on prend un échantillon de la masse cuite à son arrivée dans les bacs malaxeurs pour la cristallisation en mouvement, on turbine les échantillons, on analyse les mélasses qui s'écoulent, et qui se trouvaient entre les cristaux.

I. — Le sirop ayant : Brix = 45 58 — Polarisation 39,2. —Quotient 86 est concentré à 90° Brix ; on ajoute des mélasses à 41-4 % de pureté, et on amène le mélange à Brix 94,4, polarisation 65,2, quotient 69,04.

La masse seule étant dans les mélangeurs pendant douze heures, on analyse de temps en temps les mélasses séparées par turbinage d'un échantillon :

	Température	Brix	Polarisation	Quotient
Après 1 heure	66°	89,46	36,2	40,46
» 2 heures	65,5	89,96	36,6	40,68
» 3 »	64,5	89,76	35,9	40
» 5 »	62,5	88,88	34,8	39,2
» 6 » 1/2	61,5	89	34,9	39,3
» 8 » 1/2	60	90	34,5	38,3
» 12 »	56,5	89,68	33,2	36,97
Mélasses finales	»	83,16	34,6	41,60

Les mélasses retirées du turbinage ont exactement la même composition et le même quotient que celles introduites dans la chaudière à cuire, c'est-à-dire que celles-ci n'ont cédé rien de leur sucre, et qu'elles ont servi simplement à diluer la masse cuite et à faciliter la circulation.

II. — On remplit la chaudière à 70 % et on la place dans les conditions d'une usine à chaudière trop petite ; la masse cuite est moins concentrée.

	Brix	Polarisation	Pureté
Sirop	49,30	43,6	88,4
Mélasse	71,96	33,1	45,8
Masse cuite	91,32	68,4	74,9

Vingt minutes avant de cesser le vide, un échantillon de masse cuite turbiné donne des mélasses qui

ont : 82.36 Brix — 48.6 Pol. — 59 de pureté. On envoie la cuite aux malaxeurs où elle séjourne trente-six heures.

	Température	Brix	Polarisation	Quotient
Au début	69	87,76	43	49
En 2 heures	67,5	87,60	41,6	47,49
» 4 »	66	87,30	41	46,97
» 6 »	64	87,96	40,2	45
» 8 »	63,5	87,62	39,9	45,50
» 12 »	60	87,62	38,8	44,28
» 16 »	57	87,62	38,2	43,60
» 20 »	54,5	86,90	37,2	42,80
» 24 »	52	87,76	37	42,17
» 26 »	51,5	87,76	36,6	41,70
Mélasses de la turbine	»	83,56	36,4	43,58

On peut tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

Si la capacité de la chaudière permet une ébullition modérée, la cristallisation secondaire a lieu surtout en chaudière et la quantité de sucre qui cristallise dans les bacs malaxeurs est insignifiante.

Si la chaudière à cuire est trop petite, la concentration est poussée moins loin et la cristallisation dans les refroidisseurs est beaucoup plus importante, c'est le cas de l'exemple II.

En augmentant la durée du refroidissement en mouvement, on obtient plus de sucre, et, si l'on veut, en une seule opération extraire tout le sucre, il faut un long séjour au bac, et par suite une installation très développée des cristalliseurs.

Si, au contraire, on se contente d'épuiser les mélasses jusqu'à 40-45 de pureté, il est inutile de prolonger le séjour dans les refroidisseurs, et on obtient le même résultat en ajoutant un peu plus de mélasses en chaudière et en cuisant un peu plus longtemps.

Avec une grande chaudière, les refroidissements donnent peu de gain, mais il faut que la masse soit maintenue en mouvement pour éviter le faux grain qui souderait 3 cristaux et donnerait une masse d'un turbinage très difficile. Il faut donc turbiner au bout de peu de temps.

La cristallisation en mouvement peut être appliquée aux arrière-produits ; ce procédé ressemble alors à celui de Grossé. Les mélasses 1er jet à quotient 65-67 sont cuites en grains, et coulées dans des malaxeurs, où l'agitation ne se produit que quelques heures par jour. Après deux ou trois jours, on turbine ; on peut ainsi en une seule opération obtenir tout le sucre des mélasses 1er jet, comme le montrent les exemples suivants :

I. — Mélasses 1er jet à 66.6 de pureté, donnent une masse cuite de 96 Brix, 64 polarisation, 11,11 glucose et 66,66 de quotient. Les mélasses extraites de la masse cuite à diverses périodes du séjour dans le malaxeur, donnent :

	Température	Brix	Polarisation	Glucose	Quotient
Au début	73°	93,2	40	18,18	42,91
En 12 heures.	63,5	91,9	35,6	19,22	38,73
» 48 »	51	91,4	32,8	20,16	35,88
Mélasses de la turbine .	»	85,8	»	19,37	39,16

Dans ces expériences sur les mélasses, les liquides sont beaucoup plus visqueux, et il est naturel que la cristallisation s'opère plus lentement ; l'impureté initiale plus grande du jus influe dans le même sens.

Pour que la cristallisation en mouvement donne de bons résultats avec les seconds jets, il faut avoir en abondance des mélasses que l'on puisse cuire en grain, et lorsque celui-ci est formé, on peut employer des mélasses plus jaunes destinées à nourrir le grain. Les fabriques qui font le sucre blanc peuvent aisément remplir cette condition, et elles ont alors plutôt intérêt à appliquer la cristallisation en mouvement aux arrière-produits, pour éviter la teinte jaunâtre que le procédé pourrait communiquer aux premiers jets.

VARIA

Recherches sur les réseaux.

Par **G. Quesneville**.
Docteur ès sciences, professeur agrégé à l'école supérieure de pharmacie.
Directeur du *Moniteur scientifique*.

[1 vol. petit in-8° avec 33 figures dans le texte : Prix 2 francs. Paris, Bureaux du *Moniteur scientifique*, 12, rue de Buci].

Nous reproduisons l'introduction, qui mettra le lecteur au courant de ce qui a été traité dans ce volume, et des résultats auxquels l'auteur est arrivé.

Introduction

L'étude des réseaux, malgré les recherches expérimentales de Fraunhofer et de Schwerd et les leçons classiques de Neumann, a laissé un point très obscur que nous nous proposons d'éclaircir : c'est le rôle que jouent les phénomènes dits *de première classe* dans les réseaux. Et d'abord, pour qu'il n'y ait aucune confusion sur ce que l'on doit entendre par phénomènes de première classe, reportons-nous à la définition qu'en donne Fraunhofer qui, le premier, a employé cette dénomination.

Dans ses recherches sur la « diffraction de la lumière qui passe par une seule ouverture (1) », Fraunhofer dit (p. 266) :

« Je nommerai *spectres de première classe* tous ceux formés par la diffraction, au moyen d'une *seule* ouverture, pour les distinguer de spectres d'une autre espèce dont je parlerai plus bas. »

Il y vient quand il dit (p. 277) :

« Je nommerai *spectres de seconde classe* ceux produits par des réseaux à fils parallèles. »

Il les divise en *parfaits* et *imparfaits*.

De plus, Fraunhofer, dans son Mémoire intitulé *Influences réciproques d'un grand nombre de rayons diffractés*, écrit ceci (p. 278) :

« Nous verrons qu'au moyen de réseaux à fils parallèles bien faits, quelles que soient leurs différences, relativement à la grosseur des pas de vis et au diamètre des fils, *les spectres de première classe sont presque toujours présents.* Quelquefois une partie d'un spectre de première classe recouvre une partie d'un spectre de seconde classe et *en modifie l'intensité.* »

Or, pour que de tels spectres puissent modifier l'intensité des spectres de seconde classe, c'est que *leur intensité est du même ordre de grandeur.*

« Avec le réseau n° 5, le quatrième spectre de seconde classe *a trois fois plus de clarté* à peu près que le troisième. La raison en est sans doute parce qu'avec ce réseau, L_1 (extrémité rouge du spectre de première classe) tombe dans le troisième (?) spectre » (p. 286).

Non seulement l'intensité d'un spectre de première classe peut modifier l'intensité d'un spectre de seconde classe, mais encore le rendre invisible. Ainsi ajoute Fraunhofer ;

« Les spectres près de E^{VI} et E^{VII} sont faibles, E^{VIII} est invisible.

» Si l'on cherche à déterminer par le calcul, pour la largeur 0p,00549 de l'espace entre deux fils d'un réseau, la place de la ligne L_1 quand la lumière ne passe que par une seule ouverture, on trouve que cette ligne est à peu près placée où E^{VIII} devrait l'être », d'où la disparition de cette ligne.

Il semble difficile, après avoir lu ces citations que nous pourrions multiplier, de ne pas toujours songer à ces spectres de première classe dans l'étude des réseaux, et nous étonnerions vivement les personnes peu au courant de ces questions, si nous leur disions que l'existence de ces spectres de première classe est inconnue de la plupart des physiciens. Quant à ceux qui en ont entendu parler, ils sont persuadés qu'il suffit de s'adresser à des réseaux dont les traits opaques soient beaucoup plus rapprochés que dans les réseaux de Fraunhofer, pour que ces spectres de première classe aient une intensité lumineuse tellement faible qu'elle ne puisse modifier l'intensité des spectres de seconde classe, *les seuls que l'on croit observer avec des réseaux de Nobert* dont la constante varierait de 2µ à 4µ.

C'est pour modifier les idées reçues qui ont cours aujourd'hui, c'est pour montrer que les spectres de première classe existent avec une intensité lumineuse aussi grande dans les réseaux de Nobert que dans ceux de Fraunhofer, que nous avons songé à publier ce travail.

---

(1) Joseph von Fraunhofer's *Gesammelte Schriften*, publiés par E. Lommel ; Munich, 1888.

Il semble que l'on ait comme à plaisir embrouillé la question. C'est peut-être Babinet qui a le plus contribué à fausser les idées sur ce sujet avec sa démonstration élémentaire, tellement entrée aujourd'hui dans les esprits, que la diffraction à travers les réseaux semble n'exister que dans les directions des maxima principaux de deuxième classe, p étant un entier,

$$\sin\theta = \pm p \frac{\lambda}{\varepsilon}.$$

Fraunhofer avait bien décrit dans son treillage des maxima principaux de première classe répondant à la formule

$$\sin\theta' = \pm (2p' + 1 - \alpha_p) \frac{\lambda}{\varepsilon};$$

on s'était peu à peu déshabitué de les décrire et l'on arrivait même à annoncer qu'ils n'existaient pour ainsi dire plus dans les réseaux dont la constante est de l'ordre des microns.

Quant aux maxima de troisième classe décrits par Schwerd, ils étaient d'une si faible intensité lumineuse, qu'il était inutile d'y insister.

Le fait, cependant, méritait la peine d'être signalé, car on ne se serait pas peu à peu habitué à croire qu'il n'y avait de diffraction que dans la direction des maxima principaux de deuxième classe.

Par suite, on ne se serait pas habitué à ne figurer, comme aujourd'hui dans les Ouvrages classiques, que les directions θ des maxima principaux de deuxième classe, mais on aurait en même temps représenté les directions θ' des maxima de première classe, comme ci-contre, en négligeant les maxima de troisième classe.

Or, si l'ensemble des faisceaux dans des directions θ, celles de Babinet, donne une certaine intensité lumineuse, on ne voit pas pourquoi dans les directions θ' où Fraunhofer les a décrits comme *très intenses* avec son treillage, ils seraient insensibles quand les traits seraient très rapprochés et les ouvertures de l'o dre des microns.

Nous démontrerons que l'*intensité lumineuse* des *maxima principaux de première* et *de deuxième classe* est représentée par la même formule dans tous les cas, savoir :

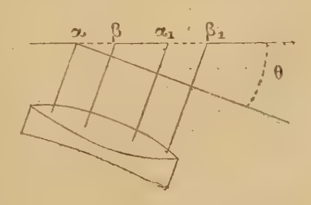
$$I = (Nl)^2 \frac{\sin^2 \frac{\varpi l \sin\Theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin\Theta}{\lambda}\right)^2},$$

c'est-à-dire *fonction* seulement de l'*ouverture* d'une fente (toutes supposées égales) et que seul l'angle Θ est fonction de la somme d'une ouverture et d'un trait opaque, c'est-à-dire de la constante du treillage ou du réseau tracé au diamant, Θ étant égal à θ pour les maxima principaux de deuxième classe et à θ' pour ceux de première classe.

On voit donc qu'il ne sera plus permis de négliger les phénomènes de première classe, qui souvent donneront des spectres plus intenses que ceux d'un ordre supérieur de deuxième classe, comme Fraunhofer l'a expressément indiqué.

Mais comment a-t-on pu arriver à prouver que dans les réseaux ces phénomènes de première classe étaient négligeables ?

Lorsque l'on a cru traiter complètement le problème, voici la figure que l'on a donnée (NEUMANN, *Optique*, p. 97) :



Elle a été établie en calculant l'action de N ouvertures l égales les *unes* sur les *autres*, séparées par des parties opaques égales de largeur l'.

On écrivait que toutes les ondes parties des différentes ouvertures INTERFÉRAIENT *dans les directions* θ, et faisant porter l'intégrale de α à l'extrémité du réseau, on est ainsi arrivé à la formule, en supposant $\varepsilon = l + l'$,

(1) $$I = l^2 \frac{\sin^2 \varpi \frac{l \sin\theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin\theta}{\lambda}\right)^2} \frac{\sin^2 N \frac{\varpi\varepsilon \sin\theta}{\lambda}}{\sin^2 \frac{\varpi\varepsilon \sin\theta}{\lambda}}.$$

Schwerd, Neumann, l'écrivaient sous la forme plus rationnelle

$$(2) \qquad I = l^2 \frac{\sin^2 \varpi \frac{l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 N \frac{\varpi \varepsilon \sin \theta}{\lambda}}{N^2 \sin^2 \frac{\varpi \varepsilon \sin \theta}{\lambda}}.$$

Nous avons souligné l'*interférence* des rayons, pour bien spécifier que ces formules n'*ont été établies* que dans l'hypothèse où les rayons de *toutes* les ouvertures sont supposés avoir interféré entre eux.

Cela posé les auteurs ont été persuadés que cette formule était générale et qu'elle devait, par suite, représenter tout ce que l'on observe, c'est-à-dire des maxima principaux de première, deuxième et troisième classe.

Quant à la disparition des phénomènes de première classe, voici comment l'on démontrait la non-existence de ces spectres dans les réseaux de Nobert :

On commençait par admettre que dans la formule (1), $l^2 \frac{\sin^2 \frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ représentait les phénomènes de première classe et $\frac{\sin^2 N \frac{\varpi \varepsilon \sin \theta}{\lambda}}{\sin^2 \varpi \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda}}$, ceux de deuxième classe.

« Ces variations du premier coefficient dans la formule (1) donnent lieu à des phénomènes que Fraunhofer a appelés de *première classe* ; le second coefficient correspond à des phénomènes de deuxième classe résultant de la combinaison des vibrations produites par différentes ouvertures. » (Mascart, *Optique*, t. II, p. 349).

Alors la démonstration était très simple.

Quand N devenait un grand nombre, le dernier facteur prenait des valeurs de plus en plus grandes, par rapport auxquelles le premier facteur devenait de plus en plus petit. D'où la disparition des spectres de première classe dont l'intensité devenait insensible dans les réseaux de Nobert.

Il n'y a qu'un obstacle à cette démonstration, c'est que le dernier facteur, s'il sert à obtenir la *direction* des phénomènes de deuxième classe, n'en donne nullement l'*intensité*.

En outre, il convient de se reporter au calcul que Schwerd a donné du premier facteur pour vérifier que, s'il conduit à l'intensité lumineuse de rayons traversant une fente unique, il ne représente pas pour cela l'intensité des spectres de première classe *dans les réseaux*.

En effet, l'intensité des rayons traversant une fente unique est

$$I = l^2 \frac{\sin^2 \varpi \frac{l \sin \theta'}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}\right)^2}.$$

En prenant pour $\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}$ des valeurs croissantes de 15° en 15°, Schwerd a obtenu (Tabl. I) :

$\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}$	Intensité	$\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}$	Intensité	$\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}$	Intensité	$\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}$	Intensité
0°. . . .	1,0000	150°. . . .	0,0365	300°. . . .	0,02736	435°. . . .	0,01619
15°. . . .	0,9774	165°. . . .	0,0081	315°. . . .	0.01654	450°. . . .	0.01621
30°. . . .	0,9119	180°. . . .	0,0000	330°. . . .	0.00754	465°. . . .	0,01416
45°. . . .	0,8105	195°. . . .	0,00578	345°. . . .	0.00185	480°. . . .	0,01069
60°. . . .	0,6839	210°. . . .	0,01861	360°. . . .	0 00000	495°. . . .	0,00670
75°. . . .	0,5445	225°. . . .	0,03242	375°. . . .	0.00156	510°. . . .	0.00315
90°. . . .	0,4053	240°. . . .	0,04274	390°. . . .	0,00540	525°. . . .	0.00080
105°. . . .	0,2778	255°. . . .	0.04710	405°. . . .	0,01001	540°. . . .	0.00000
120°. . . .	0,1710	270°. . . .	0,04503	420°. . . .	0,01396	etc., etc.	
135°. . . .	0 0901	285°. . . .	0,03771				

On voit que le premier maximum est compris entre 255° et 270°. Schwerd a constaté qu'il correspondait à $\frac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda} = 257°30'$, d'où

$$l \sin \theta' = \frac{257°30'}{\varpi} \lambda = 1{,}43\, \lambda.$$

En premier lieu, c'est bien un maximum de première classe, car un maximum de deuxième classe aurait donné

$$l \sin \theta = 1,5\,\lambda.$$

Le second maximum est compris entre 435° et 450°, il correspond à 442°,5.

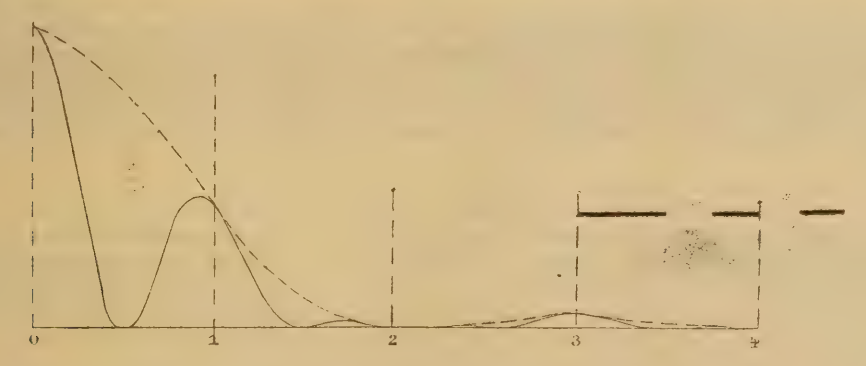
Mais ce que nous voulons faire remarquer, c'est que l'intensité de ce premier maximum n'est que le 0,046 et celle du deuxième le 0,0162 environ de la lumière incidente Par suite, ces maxima seraient invisibles dans les réseaux de Fraunhofer. Or, comme les spectres de première classe dans les réseaux sont très visibles, qu'ils peuvent même éteindre, « par leur clarté », ceux de deuxième classe, il est donc bien prouvé que le coefficient $l^2 \dfrac{\sin^2 \varpi \dfrac{l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\dfrac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ ne représentait nullement l'intensité des spectres de première classe *dans les réseaux*.

Ces résultats, en conformité absolue avec ce que Fraunhofer et Schwerd ont observé avec leurs treillages dont la constante était de l'ordre du $\frac{1}{10}$ de millimètre, au lieu d'être de l'ordre du micron comme dans les réseaux tracés au diamant, se déduisaient de la deuxième formule, celle de Schwerd et Neumann, qui, dans les constructions qu'ils ont données, arrivaient à attribuer à $l^2 \dfrac{N^2 \sin^2 \varpi \dfrac{l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\dfrac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ le rôle des phénomènes de première classe.

Mais que dire d'une formule établie dans des conditions telles que l'on peut à volonté prouver l'existence ou la non-existence des phénomènes de première classe, dans les réseaux à nombreux traits ? C'est la meilleure démonstration que nous pouvions faire, que ces phénomènes de première classe devaient être indépendants de cette formule et que celle-ci n'était pas générale.

En effet, elle n'a été établie que dans l'hypothèse où, dans les directions θ, les rayons de *toutes les ouvertures interféraient*. Or, si dans les directions θ' aucun d s rayons d'une ouverture n'interfère avec ceux d'une ouverture voisine, si les intensités lumineuses s'ajoutent comme si chaque fente était éclairée par une source lumineuse différente, il est bien clair que la formule ne pouvait prévoir ce genre de phénomènes, qui seront précisément ceux de première classe.

Mais il s'agit de prouver que Schwerd, Neumann, etc , ont bien attribué au premier coefficient de leur formule le rôle qui convient aux phénomènes de première classe. Ce premier coefficient permet de construire la courbe d'intensités (*Intensitätscurve*) pointillée. Voici cette figure dans le cas de deux ouvertures et quand leur largeur est égale à celle du trait opaque (SCHWERD, *fig.* 74. *Pl. VII*).



Le premier *minimum* est en 2. Le premier maximum de la courbe pointillée est en 3 après 0.

Les spectres de deuxième classe (maxima) doivent être en 1, 2, 3, 4, $\sin \theta = p\,\dfrac{\lambda}{2l}$.

Dans ce cas particulier, le trait opaque de même largeur que le trait brillant, les maxima 2, 4 de deuxième classe coïncident avec des minima de la courbe pointillée, donc absence des spectres d'ordre pair de deuxième classe.

Or voici ce que pense Schwerd de la courbe pointillée (p. 92). « Fällt ein Spektrum zweiter Classe (Maximum zweiter Classe) mit einem Minimum *erster Classe* zusammen .. »

Ainsi, la courbe dite par nous pointillée est nettement définie par Schwerd, puis Neumann (*Optique*, p. 99), la courbe des *phénomènes de première classe*.

Ou Schwerd et Neumann attribuent aux phénomènes de première classe un autre sens que

Fraunhofer, et alors nous nous demandons ce que sont les phénomènes de première classe de Schwerd et Neumann, où ils ont consacré la même erreur que les auteurs français.

Les spectres de première classe (maxima de première classe) de Fraunhofer satisfont à la relation fondamentale

$$\sin \theta' = (2p' + 1 - \alpha_p) \frac{\lambda}{\varepsilon};$$

à cause de α_p, jamais un maximum de première classe ne pourra coïncider avec un maximum de seconde classe comme dans la figure ci-dessus de Schwerd. Et nous avons vu plus haut que $\sin \theta' = 1{,}43 \frac{\lambda}{\varepsilon}$.

Mais il y a plus. Fraunhofer a nettement écrit : « Avec le réseau n° 5, le quatrième spectre de deuxième classe a trois fois plus de clarté à peu près que le troisième. La raison en est sans doute parce qu'avec ce réseau, L_1 (extrémité rouge du premier spectre de première classe) tombe dans le troisième (?) spectre ». Il y a *troisième* (?) dans le texte, par erreur, au lieu de *quatrième*, puisqu'on veut expliquer que le quatrième est plus éclairé que le troisième.

Or, cette observation de Fraunhofer est de la plus haute importance, car α_p étant très petit, on ne peut admettre qu'un spectre (maximum) représenté par un nombre *impair* $(2p' + 1)$ de $\frac{\lambda}{\varepsilon}$ coïncide avec un spectre (maximum) représenté par un nombre *pair* $2p$ de $\frac{\lambda}{\varepsilon}$ *si les deux courbes ont la même origine.*

D'où cette conclusion que non seulement la courbe pointillée ne pouvait pas représenter la courbe des phénomènes de première classe de Fraunhofer, mais encore que cette dernière devait être construite à partir d'une autre origine.

L'erreur commise *par tous les auteurs* d'avoir cru que cette courbe pointillée (courbe purement virtuelle, servant à la construction des intensités des phénomènes de deuxième et troisième classe) pouvait être assimilée à la courbe réelle des phénomènes de première classe de Fraunhofer a conduit à écrire ce qui suit (Jamin, t. III, p. 347**) :

« On peut, si l'on veut, considérer le phénomène observé comme la superposition de deux systèmes de franges (premier système dû au premier facteur, deuxième système dû au second facteur), mais cette distinction est purement artificielle, et, si un maximum du premier système (lumière) coïncide avec un minimum nul du deuxième (obscurité), ce *maximum ne se produira pas.* »

Ainsi, de la lumière ajoutée à de l'obscurité donnait de l'obscurité, l'auteur assimilant un *produit* de deux facteurs d'*un* système à une *addition* (superposition) de *deux* systèmes. La même erreur était commise par Schwerd, comme nous l'avons vu plus haut, écrivant et figurant qu'un maximum de *deuxième* (*zweiter*) classe se rencontrait avec un minimum (nul) de première (*erster*) classe Or, pour que le produit des deux facteurs fût nul et que l'on eût : Maximum $\times\ 0 = 0$, il fallait que les deux facteurs appartinssent à *un seul* et *même* système. C'est-à-dire qu'un maximum de *deuxième* classe était multiplié par un minimum de *deuxième* classe et non de première classe.

Voilà ce qu'on arrivait à écrire pour expliquer :

1° Que les phénomènes de première classe (premier système de franges) de Fraunhofer existaient ;

2° Qu'ils étaient représentés par la courbe pointillée.

Comme l'auteur avait bien fini par reconnaître que ce qu'il écrivait était extraordinaire, il avait soin de dire que cette distinction de deux systèmes de franges était purement artificielle.

Autrement dit, il niait ensuite l'existence des franges de première classe décrites par Fraunhofer et tous les auteurs.

On voit la série de contradictions, d'inexactitudes et d'incohérences auxquelles on était arrivé dans la théorie des réseaux, uniquement parce qu'on n'avait pas songé qu'il fallait deux formules pour représenter *deux phénomènes totalement différents.*

Mais si nous avons dû relever l'erreur commise même par Schwerd et Neumann pour essayer de tirer de la formule (2) la représentation des phénomènes de première classe, nous devons indiquer de suite que leur calcul des phénomènes de seconde classe est absolument correct, et que jamais ces auteurs n'ont songé à séparer ces phénomènes de leur *intensité lumineuse.*

Ainsi Schwerd, dans son Tableau IV, donne les valeurs du dernier coefficient P^2 de la formule (2), dans les hypothèses de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ouvertures, et dans le tableau V donne les valeurs *correspondantes* de I. Comme on peut le voir dans les tableaux de Schwerd, de distance en distance, $P^2 = 1$, ce qui correspond, ainsi qu'il l'indique page 92, à $\frac{\varpi\varepsilon \sin \theta}{\lambda} = \pm p\varpi$, savoir $\sin \theta = \pm p \frac{\lambda}{\varepsilon}$, c'est-à-dire aux directions des maxima principaux de deuxième classe ; il ne reste

donc, pour calculer l'*intensité* de ces maxima principaux de *deuxième classe*, que la formule

$$I = l^2 \frac{N^2 \sin^2 \varpi \dfrac{l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\dfrac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2};$$

on s'étonne que, dans ces conditions, on ait pu considérer ce coefficient comme représentant les phénomènes de première classe, étant donné que les valeurs θ sont précisément celles correspondant à $P^2 = 1$.

Les formules (1) ou (2) ne donnaient que les franges dues à l'interférence des rayons de toutes les ouvertures entre eux, c'est-à-dire les phénomènes de deuxième, troisième, etc., classe.

Donc aucune des hypothèses faites jusqu'ici sur ce que représentaient les deux coefficients de (1) n'était exacte.

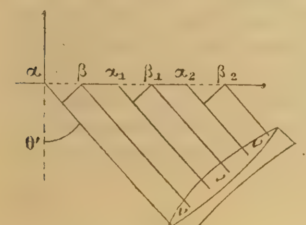
Mais si Fraunhofer a démontré expérimentalement, de la façon la plus nette, l'existence des phénomènes de première classe dans ses réseaux, il faut avouer que ni lui ni ses successeurs n'ont expliqué le mécanisme de la production simultanée des phénomènes de première et de deuxième classe. C'est ce qu'il nous reste à faire.

Il y a de particulier dans les formules (1) ou (2) que l'on ne saurait prévoir avec celles ci ce que Babinet admettait, qu'en dehors des directions θ, pour lesquelles la différence de marche est un multiple exact de λ, il n'y a pas d'interférence des rayons du cylindre $\alpha_1\beta_1$ avec ceux du cylindre $\alpha\beta$. Ce fait, très important, va nous permettre d'expliquer la présence des spectres de première classe.

Puisque dans toutes autres directions θ', différentes de celles θ données par la relation de Fraunhofer

$$\varepsilon \sin \theta = p\lambda,$$

il n'y a pas concordance des ondes des différentes ouvertures, pas d'interférence du cylindre lumineux $\alpha_1\beta_1$ sur le cylindre $\alpha\beta$, il en résulte que dans ces directions θ' l'intégrale ne devra s'étendre, par exemple, que de α_1 en β_1, pour comprendre les seuls mouvements vibratoires qui interfèrent.



C'est-à-dire, par conséquent, que nous sommes en présence d'ondes venues des ouvertures $\alpha\beta$, $\alpha_1\beta_1$ *comme si elles étaient seules*. Leurs intensités lumineuses s'ajouteront, mais il n'y aura pas interférence.

En ne faisant porter l'intégrale dans chaque faisceau que de α_1 en β_1, si chaque faisceau n'interfère pas avec le voisin, on a la même vitesse de vibration sur la lentille et la vitesse résultante des N faisceaux est au foyer principal

$$V = Nv,$$

et l'on obtient ainsi dans les directions θ'

$$(3) \qquad I' = (Nl)^2 \frac{\sin^2 \dfrac{\varpi l \sin \theta'}{\lambda}}{\left(\dfrac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2},$$

c'est-à-dire qu'on retrouve précisément l'intensité lumineuse des phénomènes de première classe admise par Schwerd Neumann, mais qu'ils avaient cru à tort pouvoir déduire de la formule établie dans l'hypothèse de l'interférence de tous les rayons. Il leur aurait suffi de chercher à établir directement cette formule, comme nous venons de l'indiquer, pour vérifier que c'était une autre démonstration qu'il fallait invoquer.

Nous expliquons donc ainsi tout ce que l'observation a donné à Fraunhofer : *la présence de spectres de première classe d'une intensité lumineuse du même ordre de grandeur que celle des spectres de seconde classe dans les réseaux.*

Ce premier point éclairci, nous avons songé à simplifier le calcul de l'intensité lumineuse des phénomènes de deuxième classe. Si l'on se reporte à ce que nous avons dit plus haut des calculs de Schwerd pour la détermination de P^2, c'est à-dire du dernier coefficient de la formule (2), nous voyons que celui-ci a renoncé à calculer les valeurs de P^2 au delà de 10 ouvertures, $N = 10$.

C'est peu si l'on songe que l'on peut avoir des réseaux contenant 1,800 ouvertures.

Nous avons indiqué déjà le calcul des phénomènes de première classe et montré que l'intensité était donnée par la formule (3).

Il suffit donc d'avoir fait le calcul pour une ouverture, comme Schwerd l'a donné dans son ta-

bleau I, pour obtenir de suite l'intensité dans le cas de N ouvertures des spectres de première classe.

Quant au calcul des phénomènes de deuxième classe, nous pouvons y arriver de suite en ne cherchant pas à déterminer les phénomènes de troisième classe.

Et alors il nous suffira d'admettre que les phénomènes de deuxième classe sont surtout engendrés par les interférences de deux ouvertures voisines, et qu'il y a des groupements de $\frac{N}{2}$ doubles ouvertures qui n'interfèrent pas entre elles, chaque double ouverture se conduisant, par rapport à la voisine, comme dans les phénomènes de première classe, un faisceau avec le suivant.

Dans cette hypothèse, le réseau réduit à deux ouvertures donnant pour l'intensité d'un phénomène de deuxième classe

$$I_2 = l^2 \frac{2^2 \sin^2 \varpi \frac{l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cos^2 \frac{\varpi \varepsilon \sin \theta}{\lambda},$$

on aura, pour $\frac{N}{2}$ doubles ouvertures, une intensité

$$I_N = \left(\frac{Nl}{2}\right)^2 \frac{2^2 \sin^2 \frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}}{\left(\frac{\varpi l \sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cos^2 \frac{\varpi \varepsilon \sin \theta}{\lambda}.$$

Il suffira donc d'avoir fait le calcul de l'intensité, comme Schwerd dans ses tableaux IV et V pour deux ouvertures, pour avoir l'intensité dans le cas de N ouvertures par la formule

$$I_N = \left(\frac{Nl}{2}\right)^2 I_2.$$

Sous cette forme très simple nous ramenons les phénomènes de deuxième classe à ceux de Talbot. Et l'analogie était des plus complètes. Dans les phénomènes de Talbot, sur une fente de largeur $3l$, les rayons incidents formaient deux faisceaux présentant entre eux une certaine différence de marche ; ici, sur une largeur $2l + l'$, dans laquelle l' est un trait opaque, on peut considérer le faisceau correspondant à l' comme ayant subi un retard infiniment grand par rapport au faisceau incident des traits transparents $2l$. Aussi l'on arrivait à des formules analogues à celles de Talbot.

Enfin, si l'on jette les yeux sur les figures de Schwerd, on voit qu'il suffit de trois ouvertures pour voir apparaître les phénomènes de troisième classe, qui s'ajoutent, bien entendu, à ceux de deuxième classe. On obtiendrait comme ci-dessus l'intensité lumineuse de ces phénomènes en considérant le réseau comme formé de $\frac{N}{3}$ triples ouvertures. Théoriquement on peut donc, grâce à la multiplicité des ouvertures, conclure à l'existence de phénomènes de quatrième, cinquième, etc., classe. D'après ces considérations, il ne sera donc plus permis de négliger l'intensité des spectres, comme Lord Rayleigh le reprochait avec raison.

La première partie de notre Mémoire a été consacrée à l'examen des faits dont nous venons de donner un aperçu.

Nous avons ensuite examiné une question qui avait vivement intrigué M. Mascart, le premier qui l'ait signalée ; la présence de trois spectres au lieu d'un dans les spectres de deuxième classe et de premier ordre qu'il avait étudiés. M. Cornu avait donné une explication basée sur trois variations possibles dans le tour de la vis qui sert au tracé des réseaux. Nous avons montré que cette interprétation ne pouvait s'appliquer au réseau de M. Mascart. Sur les trois spectres, l'un apparaît très loin du spectre normal. Nous avons montré qu'il était dû aux divers rayons de diffraction des spectres d'ordre supérieur partis du réseau que la lentille fait converger. Il existe donc toujours. Le second spectre supplémentaire est, comme le spectre normal qu'il semble dédoubler, au foyer principal de l'objectif ; nous en avons conclu que c'était un spectre de réflexion à la surface inférieure de la lame sur laquelle est tracé le réseau. Ce spectre disparaît quand les deux faces de la lame sont rigoureusement parallèles.

Enfin, nous avons recherché dans la troisième partie de notre Mémoire pourquoi les longueurs d'onde mesurées par Fraunhofer avec des réseaux formés de fils parallèles étaient différentes de celles qu'il avait obtenues avec des réseaux tracés sur verre.

Nous avons montré que ce fait tenait au défaut de parallélisme des deux faces de la lame de verre et que l'indice du verre doit entrer dans la correction, résultat dont on n'avait pas tenu compte.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 octobre. — Sur l'équilibre élastique d'une plaque rectangulaire. Note de M. Maurice Lévy.

— Quelques remarques sur les intégrales doubles de seconde espèce dans la théorie des surfaces algébriques. Note de M. E. Picard.

— Observations de la comète Giacobini (1899, *e*) faites à l'Observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé. Par M. Chofardet.

— Sur les fonctions fondamentales et sur le développement d'une fonction holomorphe à l'intérieur d'un contour en série de fonctions fondamentales. Note de M. Renoux.

— Sur la stéréochimie de l'azote. Note de M. J. A. Le Bel.

En 1891. l'auteur était parvenu, le premier, à créer le pouvoir rotatoire autour de l'azote dans un dérivé du chlorure d'ammonium renfermant quatre radicaux différents et d'ailleurs inactifs par eux-mêmes (isobutyle, propyle, éthyle et méthyle). Depuis, M. Vant'Hoff (*Zeits hr. f. d. Phys. und Chem. Unterricht*, XI), a affirmé que ce pouvoir rotatoire ne se conserve pas et qu'on n'a pu reproduire ces faits ; récemment, M. Markwald (*Ber.* : 560-1899) dit qu'il a essayé en vain d'obtenir par les moisissures le corps actif décrit par M. Le Bel. Il est à remarquer que M. Markwald n'a pas, pour contrôler les résultats de ce dernier, introduit les radicaux dans le même ordre que lui. Quoi qu'il en soit, voici les conclusions auxquelles M. Le Bel est arrivé à la suite de nouvelles recherches. Il n'y a aucun doute que l'isomérie optique ainsi que l'isomérie chimique existent dans les dérivés du chlorure d'ammonium renfermant autour de l'atome d'azote quatre radicaux différents et contenant dix atomes de carbone au moins.

Il est également établi que ces isoméries sont peu stables dans les dérivés moins riches en carbone. Ceci confirme les vues déjà exposées (*Bull. Soc. Chim.* 1890), à savoir, que les radicaux permutent entre eux quand leur volume n'est plus suffisant pour qu'ils se calent réciproquement. Dans ce cas, les corps à petits radicaux se racémisent déjà à la température à laquelle on fait ordinairement ces cultures. S'il est bien établi que les molécules ayant au moins dix atomes de carbone ont une forme géométrique, nous ignorons si cette forme est une pyramide à base carrée ou un double tétraèdre ; la première hypothèse conduirait à trois isomères chimiques, la seconde à quatre ; or, nous n'en connaissons que deux. Toute discussion à ce sujet serait donc encore prématurée.

— Sur la liquéfaction réversible des albuminoïdes. Note de M. Tsvett.

Diverses substances organiques, telles que les dioxybenzols (résorcine, pyrocatéchine), le phénol, l'hydrate de chloral, etc., sont susceptibles d'exalter le gonflement et la dissolution dans l'eau de beaucoup de principes albuminoïdes. Dans certaines conditions de concentration, la matière albuminoïde passe, après un gonflement, à l'état d'un véritable liquide. C'est ainsi que la gélatine, presque insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais susceptible de s'y gonfler fortement, se dissout dans la résorcine aqueuse (80 %), dans la proportion de 3 à 4 parties %. Si, dans le liquide saturé ainsi, on ajoute un surplus de gélatine, celle-ci se gonfle et se transforme en une masse homogène parfaitement fluide. On obtient ainsi dans le récipient deux couches de liquide nettement délimitées : la couche supérieure est une solution de gélatine dans la résorcine aqueuse ; l'inférieure une dissolution de la résorcine aqueuse dans la gélatine. Les coefficients de solubilité réciproques K et K' varient avec la concentration de la résorcine et avec la température. Dans certaines conditions, on a $K = \frac{1}{K'}$. C'est l'*état critique*. La dissolution et la liquéfaction dans la résorcine aqueuse ne sont pas liées à une modification chimique. L'albuminoïde peut être récupéré à l'état intact au moyen de la dialyse, ou en le précipitant par l'eau. Le phénomène est donc réversible. La caséine, l'hémoglobine, les peptones, les albuminoïdes protoplasmiques (plastine, chloroplastine), sont également susceptibles de liquéfaction par le liquide résorcinique. Ont fourni des résultats négatifs : la myosine, l'ovalbumine, la légumine.

— Sur le dosage volumétrique des quinones dérivées de benzène. Note de M. Valeur.

Ce dosage est basé sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique. Dans cette méthode on peut remplacer cet acide étendu par un mélange équivalent d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. Les essais démontrent que l'action de ce mélange sur les quinones est instantanée et s'effectue d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4O^2 + 2\,HCl + 2\,KI = C^6H^6O^2 + 2\,KCl + I^2.$$

L'acide mis en liberté reste dissous dans l'iodure de potassium non décomposé ; il peut être titré avec beaucoup d'exactitude au moyen de l'hyposulfite de sodium.

— Structure du noyau dans les myélocytes des Gastéropodes et des Annélides. Note de M. Joannès Chatin.

— Sur l'alternance des générations des *Cutleria*. Note de M. Sauvageon.

— Sur une plante à gutta percha, susceptible d'être cultivée sous un climat tempéré. Note de MM. Dybowsky et G. Fron.

Cette nouvelle plante est l'*Eucomia ulmoïdes* (olivier), de la famille des Euphorbiacées. Ce végétal cède au toluène environ 27,34 % de gutta, il paraît susceptible de culture et il a bien résisté au froid de l'hiver sous le climat de Paris, étant exposé à l'air libre ; il n'est connu jusqu'à présent que dans le nord de la Chine.

— Action des vapeurs anesthésiques sur la vitalité des graines sèches et des graines humides. Note de M. Henri Coupin.

Séance du 16 octobre. — Sur les positions d'équilibre d'un navire avec un chargement de liquide. Note de M. Appell.

— Méthode pour la mise au point d'un collimateur. Note de M. Lippmann.

— Des qualités préventives du sérum sanguin d'une génisse immunisée contre la péripneumonie contagieuse des Bovidés. Note de MM. Arloing et Duprez.

Il résulte de cette note deux conclusions : 1° Sur la question de l'immunisation temporaire contre l'infection naturelle par le sérum d'une génisse vaccinée on doit se tenir sur une grande réserve ; 2° Les effets préventifs et curatifs n'ont pas été prouvés d'une façon certaine, et ne se sont manifestés que très faiblement.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, la deuxième édition du « Traité de Physique élémentaire » de M Ed. Branly. — M. le Ministre des Affaires étrangères informe l'Académie, par l'entremise de M. le Ministre de l'Instruction publique. que le « Cercle industriel agricole et commercial » de Milan a décidé d'offrir une médaille d'or à l'inventeur d'un appareil, ou à la personne qui fera connaître la mesure la plus efficace contre les accidents des ouvriers électriciens. Le concours ouvert à cet effet est international. M. le Ministre des Affaires étrangères communique le Rapport du Consul général de France à Smyrne : sur un tremblement de terre survenu dans cette ville et en Anatolie, dans la nuit du 19 au 20 septembre dernier.

— Observations de la comète Giacobini (29 septembre 1899), faites à l'Observatoire d'Alger à l'équatorial coudé de 0,316 m. d'ouverture, par MM. Rambaud et Sy.

— Sur un problème relatif aux congruences de droites. Note de M. E. Goursat.

— Production de l'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. Note de M. Moissan.

Dans cette note l'auteur, dit que la décomposition de l'eau par le fluor, qui produit de l'ozone, d'après lui, pourrait devenir industrielle. A ce propos rappelons un fait connu : c'est que le *fluorure de silicium*, mélangé à de l'oxygène que l'on soumet à l'effluve, augmente beaucoup le rendement en ozone produit dans ces circonstances. Il semble donc que ce soit l'acide fluorhydrique, plutôt que le fluor, qui intervienne ici, surtout si l'on se souvient que le chlore, dans des conditions identiques, empêche la formation de l'ozone.

— Classification des groupes projectifs de l'espace. Note de M. Marotte.

— Théorème relatif au nombre de racines d'une équation algébrique comprises à l'intérieur d'une circonférence donnée. Note de M. Michel Petrovitch.

— Sur les réactions d'induit des alternateurs Note de M. A. Blondel.

— Expériences de télégraphie sans fil, exécutées entre Chamounix et le sommet du Mont-Blanc. Note de MM. Jean et Louis Lecarme.

Les essais qui ont été faits prouvent que ni l'absence d'eau ni les moyens interposés entre les deux postes n'ont empêché les signaux. L'électricité atmosphérique a fait fonctionner l'appareil à plusieurs reprises, mais n'a pas nui à la télégraphie pratique. Le fonctionnement de l'éclairage électrique à Chamounix agissait avec intensité sur l'appareil

— Ampoule radiographique à anticathode froide. Note de MM. Abel Buguet et Victor Chabaud.

— Sur une nouvelle matière radio-active Note de M. A. Debierne.

Ce nouveau corps a été trouvé dans les résidus de traitement de pechblende dont on avait séparé l'urane. C'est dans la partie non précipitable par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, mais précipitant par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium que ce corps se rencontre. Après de longues opérations de séparation, on a obtenu une matière dont les principales propriétés rappelaient le titane, mais qui émettait des rayons extrêmement actifs. La nouvelle substance se distingue du radium de M. et Mme Curie en ce qu'elle n'est pas spontanément radieuse.

— Sur le poids atomique du bore. Note de M. H. Gautier.

La nouvelle détermination du poids atomique du bore a été faite en partant du sulfure de bore et du borure de carbone. Elle a fournit, d'une part, une moyenne égale à 11,041 et, d'autre part, une moyenne égale 10 997.

— Sur le carbonate de magnésium anhydre. Note de M. R. Engel.

Ce carbonate s'obtient en décomposant par la chaleur le carbonate double de magnésium et d'ammonium, en gardant la forme cristalline du carbonate double d'où il provient. En passant, M. Engel mentionne ce fait qu il n'a pu obtenir de sesquicarbonate d'ammonium et de magnésium, que ce corps n'existe pas malgré les indications de certains auteurs, et qu il n'a jamais été décrit.

— Sur la chaleur d'oxydation du tungstène. Note de MM. Delépine et Hallopeau.

Il résulte de cette note que la chaleur d'oxydation du tungstène, 3×65 environ, le place à côté du fer.

— Action du potassammonium sur l'arsenic. Note de M. Hugot.

Lorsqu'on fait réagir le potassammonium en excès sur l'arsenic, il se produit un corps jaune, amorphe, qui est rouge sous la pression et à la température ordinaires. Ce corps, chauffé dans le vide à 300°, dégage du gaz ammoniac. Après la perte d'ammoniac il reste un corps noir mat, qui est l'arséniure de potassium AsK^3. Le corps rouge était AsK^3, AzH^3. Quand l'arsenic est en excès, il se produit un corps orangé As^4K^2, AzH^3, qui, en perdant une molécule de gaz ammoniac un peu au-dessous de 300° C., devient rouge cinabre.

— Action du brome en présence du chlorure d'aluminium sur quelques dérivés chlorés du benzène. Note de MM. Mouneyrat et Pouret.

Par l'action du brome sur les dérivés chlorés du benzène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient des composés chlorobromés. Les rendements sont, paraît-il, très bons, et peuvent atteindre 95 °/₀ du rendement théorique.

— Sur la constitution de la matière colorante des feuilles. La chloroglobine. Note de M. Tsvett.

Avec la solution de résorcine concentrée (120-100) et légèrement rendue alcaline par du carbonate d'ammonium, les chloroplastes contenus dans les cellules végétales laissent séparer de petits globules verts qui finissent par se dissoudre dans le cytoplasma. La matière colorante ainsi isolée, et que l'auteur dénomme *chloroglobine*, est solide et présente certains caractères des albuminoïdes. Elle est soluble dans l'alcool fort. Cette matière est une substance complexe où la chlorophylle et la carottine sont faiblement unies à un radical. de nature apparemment protéique ; elle est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et autres liquides organiques.

— Démonstration de la désagrégation des leucocytes et de la dissolution de leur contenu dans le plasma sanguin pendant l'hypoleucocytose. Influence de la leucolyse intravasculaire sur la coagulation du sang. Note de M. Stassano.

— Germination de la graine de caroubier ; production de mannose par un ferment soluble. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

— Les Aplosporidies, ordre nouveau de la classe des Sporozoaires. Note de MM. Caullery et Mesnil.

— Les plaques subéreuses calcifiées du terrain houillier d'Hardinghen (Pas-de-Calais). Note de M. Bertrand.

— Sur la composition et la valeur alimentaire des principaux fruits. Note de M. Balland.

Il résulte de cette note que les fruits sont peu nutritifs, et ne peuvent constituer des aliments ; leurs sucs jouent plutôt un rôle de condiment.

— Lithologie sous-marine des côtes de France. Note de M. Thoulet.

Séance du 23 octobre. — Sur la simultanéité des phénomènes d'oxydation et des phénomènes d'hydratation accomplis aux dépens des principes organiques, sous les influences de l'oxygène libre et de la lumière. Note de M. Berthelot.

L'action simultanée de l'oxygène et de la lumière provoque l'oxydation lente et l'hydratation de l'éther absolument anhydre. Dans l'obscurité, aucun de ces deux phénomènes ne se produit. M. Berthelot admet que les phénomènes spontanés observés sur l'éther sont applicables, en principe, et probablement en fait, à une multitude de composés végétaux et animaux, tels que le sucre de canne, les saccharoses, les hydrates de carbone naturels, les glucosides, les glycérides, les nitriles uréides et corps azotés, tous corps susceptibles d'hydratation et d'oxydation. Elle est même plus complète, dans certains cas où les produits oxydés fixent, pour leur propre compte, les éléments de l'eau, et, dans d'autres, où produits oxydés et produits hydratés entrent en combinaison réciproque ce qui arrive pour l'éther acétique engendré par la combinaison de l'acide acétique et de l'alcool. La connexité de ces deux actions, ainsi constatée par des expériences purement chimiques, doit exister également dans l'ordre des réactions dites physiologiques accomplies au sein des êtres vivants par le concours des oxydants et des composés à double rôle, oxydables par l'oxygène libre et susceptibles de transmettre cet oxygène, c'est-à-dire de jouer le rôle d'agents oxydants vis-à-vis des autres principes contenus dans l'économie.

— Equilibre d'un flotteur avec un chargement liquide. Note de M. Appell.

— Observation sur une note de M. Blondel, relative à la réaction d'induit des alternateurs, par M. Potier.

M. J. M. Noel soumet au jugement de l'Académie une note sur « Un nouveau télémètre ».

M. G. Croquevieille adresse une note « Sur les propriétés curatives du sulfate de fer dans les maladies microbiennes ».

— Sur certaines surfaces remarquables du quatrième ordre. Note de M. Humbert.

— Sur la détermination du coefficient de solubilité des liquides. Note de MM. Aignan et Dugas.

On peut déterminer avec facilité les coefficients de solubilité réciproque α et β de deux liquides qui ne sont pas miscibles en toute proportion, en agitant dans deux tubes gradués les volumes V_a, V_b, et V_a', et V_b' de ces deux liquides, puis notant après un instant de repos les volumes des deux couches liquides V_1, V_2 et V_1', V_2' dans chaque tube. Les valeurs α et β sont données par les formules :

$$\alpha = \frac{V_1 V_a' - V_a V_1'}{V_1 V_b' - V_b V_1'}, \qquad \beta = \frac{V_2 V_b' - V_b V_2'}{V_2 V_a' - V_a V_2'},$$

en admettant que l'on ait

$$V_a + V_b = V_1 + V_2, \qquad \text{et} \qquad V_a' + V_b' = V_1' + V_2'.$$

Il en est ainsi quand on opère à température constante et que les deux liquides ne réagissent pas l'un sur l'autre. C'est le premier cas à considérer.

Quand les deux liquides sont susceptibles de se combiner, il y a contraction du volume après agitation Les conditions initiales du problème sont alors changées : l'un des liquides se dissout dans la combinaison, et l'excès de ce liquide lui-même, non combiné, dissout à saturation la combinaison formée C'est le deuxième cas. Pour avoir les coefficients de solubilité réciproque, il convient de remplacer dans les formules ci-dessus V_1, V_2, V_1' V_2' par $V(1+\varepsilon_1)$, $V_1'(1+\varepsilon_1)$, $V_2(1+\varepsilon_2)$, $V_2'(1+\varepsilon_2)$ avec

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta w V_2' - \Delta w' V_2}{V_1 V_2' - V_2 V_1'}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{\Delta w V_1' - \Delta w' V_1}{V_2 V_1' - V_1 V_2'},$$

et

$$\Delta w = (V_a + V_b) - (V_1 + V_2), \qquad \Delta w' = (V_a' + V_b') - (V_1' + V_2').$$

Il faut remarquer que α et β ne sont alors que des coefficients de solubilité apparente. Par exemple, α représente le volume de liquide A qui sature, par dissolution et combinaison, l'unité de volume du liquide B. Mais, en outre, au moment où l'on mélange les deux liquides pour les saturer réciproquement, il peut se produire des phénomènes accessoires qui modifient la composition de l'un au moins

des liquides considéré comme dissolvant. On ne peut alors songer à déterminer les coefficients de solubilité, parce que le volume de liquide A dissous dans l'unité de volume du liquide B dépend, à une même température, du rapport des quantités des deux liquides A et B mis en présence. C'est le troisième cas.

En opérant comme il suit, on peut reconnaître quel est celui des trois cas qui se présente quand on mélange les deux liquides A et B.

Les deux liquides sont introduits en proportions différentes dans trois ou quatre tubes gradués et l'on note les volumes V_a V_b, V_1, V_2 fournis par chaque tube avant et après agitation. Pour calculer α et β, il suffit de combiner les nombres lus sur deux quelconques des tubes.

Si les diverses données fournies par les tubes 1 et 2, 2 et 3, 1 et 3, etc., permettent de calculer pour α et β des valeurs qui ne changent pas d'un groupe de deux tubes à l'autre, on se trouve dans le premier ou dans le second cas, suivant qu'à la température constante le mélange s'effectue sans contraction ou avec contraction. Si, au contraire, les diverses valeurs de α et β ainsi calculées sont différentes, on est en présence du troisième cas ; il se produit dans le mélange un phénomène accessoire, qui marque le phénomène de solubilité proprement dit.

— Sur la fécondation mirogonique et ses résultats. Note de M. Yves Delage.

La fécondation du cytoplasme ovulaire non nucléé ne se limite pas aux Echinodermes. C'est un processus qui peut être généralisé et qui mérite de recevoir un nom. L'auteur propose celui de « Mérogonie ». La conclusion, qu'on peut tirer de l'observation de nombreux cas de Mérogonie est que les chromosomes n'ont pas d'individualité propre, qu'ils ne sont que des segments quelconques du filament chromatique. La fixité du nombre des chromosomes dans les cellules d'un animal donné ne résulte pas de la permanence d'un objet qui se reproduit toujours identique à lui-même. Elle est une simple propriété de la cellule comme la forme ou les autres détails de la structure ; une cellule donnée, déterminée par la constitution physico-chimique de son protoplasma a la propriété de couper son filament chromatique en segments, comme elle a celle de secréter telle ou telle substance, de se contracter ou de produire de l'influx nerveux.

Si l'on tient compte de ce fait que le traumatisme opératoire ne peut que nuire aux œufs sectionnés, on est conduit à cette conclusion, qui s'impose malgré son apparence paradoxale, que la *mérogonie favorise la fécondation* ; tout porte à croire que c'est à l'absence du noyau qu'est dû cet avantage.

— Les affinités et la propriété d'absorption ou d'arrêt de l'endothélium vasculaire. Note de M. Stassano.

L'affinité de l'endothélium vasculaire pour le mercure est la cause de la prédominance de ce toxique dans les organes les plus sanguins. Les cellules endothéliales ont des affinités multiples et fonctionnent dans l'économie tantôt comme organes d'absorption, tantôt comme organes d'arrêt.

— La mort par les décharges électriques. Note de MM. J. L. Prévost et Batelli.

— Greffe de quelques monocotylédones sur elles-mêmes. Note de M. Lucien Daniel.

— La graisse, maladie bactérienne des haricots. Note de M. Delacroix.

— Observations relatives au dépôt de certains travertins calcaires. Note de M. Stanislas Meunier.

Séance du 30 octobre. — M. Poincaré présente à l'Académie la connaissance des temps pour l'année 1902.

— Sur l'intervention des végétaux sur la formation des tufs calcaires. Note de M. de Lapparent.

— Sur la comète de G. acobini. Note de M. Perrotin.

— M. de Lapparent présente à l'Académie les deux premiers fascicules de la quatrième édition de son Traité de « Géologie ».

— M. Fouqué appelle l'attention de l'Académie sur une innovation importante introduite par M. de Lapparent dans la nouvelle édition de son ouvrage. Il s'agit, à la suite de la description de chacune des périodes géologiques, du tracé de la distribution correspondante des continents et des mers.

M. Troost est réélu à l'unanimité membre de la Commission de contrôle de la circulation monétaire.

— M. Ch. Laurans soumet à l'Académie un mémoire « Sur la théorie mécanique de la chaleur ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un ouvrage de M. J. Costantin ayant pour titre : « La nature tropicale ».

2° Un ouvrage de M. A. Karpinsky sur l'Hélicoprion.

— Sur les fonctions hypérabéliennes. Note de M. Georges Humbert.

— Sur les congruences de normales. Note de M. E Goursat.

— Sur la propagation des oscillations électriques dans les milieux diélectriques. Note de M. Albert Turpain.

— Transmission des ondes hertziennes à travers les liquides. Note de M. Edouard Branly.

Il résulte de cette note que l'eau distillée et l'eau de source exercent une absorption bien supérieure à celle de l'air et de l'huile. Quant à l'eau de mer, qui contiendrait, pour la capacité de la cuve, un poids de sel marin voisin de 5 kilogrammes, elle produirait, d'après les nombres obtenus relatifs à 1 kilogramme et 2 kilogrammes, une absorption complète sous une épaisseur notablement inférieure à 0,20 cm.

L'eau de mer doit donc arrêter les radiations hertziennes, au moins celles employées dans les expériences qui font l'objet de cette note, beaucoup mieux que ne le ferait un mur de ciment de même épaisseur. — Le sulfate de zinc, le sulfate de soude, le sulfate de cuivre ont présenté des absorptions moindres, mais comparables encore à celle du chlorure de sodium.

— Sur l'interrupteur électrolytique de Wehnelt. Note de M. E. Rothé.

— Sur le poids atomique du bore. Note de M. H. Gautier.

Les essais faits sur le sulfure de bore et le borure de carbone montrent que le poids du bore était

voisin de 11. Ceux qui ont été effectués sur le bromure et le chlorure de bore donnent des nombres supérieurs à 11. Il en résulte donc que le poids atomique du bore doit être supérieur à ce nombre, et l'auteur admet, comme moyen terme, le chiffre 11,016.

— Sur les anhydrides mixtes des acides acycliques et cycliques. Note de M. Béhal.

M. Rousset a conclu de ses recherches que les anhydrides mixtes n'existaient pas. La présente note a pour but de démontrer que ces composés existent bien réellement, et ne sont pas constitués par de simples mélanges Ainsi, un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque en proportions moléculaires se décompose très rapidement à froid, tandis que l'anhydride mixte n'est attaqué que très lentement. De plus, ce dernier, refroidi par du chlorure de méthyle, cristallise entièrement et fond vers + 10°, mais il n'est pas pur. L'ammoniaque, en réagissant sur cet anhydride, donne l'amide de l'acide le moins carboné, contrairement à l'opinion de M. Autenrieth qui avait conclu de ses recherches que c'était l'amide le moins carboné qui se produisait. L'action de la phénylhydrazine ne peut être invoquée ici puisque les acides gras, formique, acétique, propionique, butyrique, réagissent directement à froid avec ce corps pour donner des hydrazides Les alcools donnent l'éther le moins carboné. L'acide chlorhydrique réagit à chaud pour donner le chlorure de l'acide le moins carboné.

— La naphto-purpurine, produit d'oxydation de la naphtazarine. Note de M. Joubert.

40 grammes de naphtazarine finement pulvérisés sont intimement mélangés à 80 grammes de bioxyde de manganèse ordinaire et additionnés ensuite de 80 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré Au bout de cinq à dix minutes l'oxydation est terminée, comme l'indique la solution rouge fuchsine que donne avec l'ammoniaque une prise d'essai. Le produit est versé dans l'eau glacée; on obtient un précipité rouge que l'on purifie, soit par cristallisation dans l'acide acétique, soit par sublimation. Ce corps forme des aiguilles brun rougeâtre, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 octobre 1899.

Rapport de MM. Oscar Scheurer et Ch. Weiss sur les plis cachetés déposés par MM. Thierry-Mieg :

Organisation continue pour toutes les opérations de teinture . . . } 28 novembre 1860
Chlorage à la vapeur . . . . } Pli n° 44
Vaporisage continu . . . . }
Laques de garance . . . . }

Gravure sur bois. Perfectionnements dans la machine à brûler les cachets. 29 juillet 1863. Pli n° 77.

Blanchiment de la laine au bisulfite par vaporisage. 30 avril 1884. Pli n° 391.

Plis cachetés déposés par M. Ch. Thierry-Mieg :

Impression à la planche. Perfectionnement dans l'impression des châles de laine. 20 mars 1858. Pli n° 19.

Lavage et séchage continu de la marchandise. 6 avril 1858. Pli n° 21.

Impression à la planche ; perfectionnements. 25 mai 1859. Pli n° 29.

Le secrétaire donne lecture du rapport de MM. O. Scheurer et Ch. Weiss sur les plis précédents. Le comité décide l'impression du rapport au Bulletin, sauf quelques modifications portant sur des points au sujet desquels M. Ch. Thierry-Mieg a donné des explications supplémentaires. — Les plis seront déposés aux archives.

Orthodioxynaphtaline α–β, ses combinaisons avec les diazoïques, par M. O Witt. — Renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Carbonyle ferrocyanures. — M. G. Wyss présente la note suivante :

« Les carbonyle-ferrocyanures $M'Fe(CAz)^5CO$ sont très sensibles aux effets de la lumière solaire. En dissolution aqueuse on observe entre autres que le sel potassique dégage un courant continu d'oxyde de carbone avec production de ferrocyanure et formation d'un précipité d'oxyde ferrique.

« Le carbonyle ferrocyanure ferrique, qui est d'un beau violet, perd aux rayons solaires sa nuance caractéristique; de violet il devient bleu par élimination d'oxyde de carbone et production de ferricyanure ferreux (bleu de Prusse). Cette propriété n'avait pas encore été signalée ; la bibliographie, à ma connaissance du moins, n'en fait pas mention, et c'est à titre de communication provisoire que j'en fais part, me réservant l'étude de cette réaction ».

NÉCROLOGIE

Ferdinand Tiemann

Nous apprenons la mort, à l'âge de 52 ans du Dr Ferdinand Tiemann, professeur à l'Université de Berlin. L'œuvre de ce savant est bien connue des lecteurs du *Moniteur Scientifique*, qui ont pu suivre, en quelque sorte au jour le jour, ses remarquables travaux dans le domaine de la chimie organique, et en particulier sur la synthèse des parfums artificiels. Nous reviendrons ultérieurement sur ces travaux, pour en exposer la genèse et la classification.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1899) du tome XIII (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

Brevets pris à Paris.

SEPTEMBRE 1899. — 693e Livraison.

Grande industrie chimique.

Bière. — Fermentations.

Académie des sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 157. — Procédé de préparation d'acides nitrobenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues, par Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, p. 157. — Procédé de préparation d'une couleur coton noire au moyen de l'oxydinitrodiphénylamine, par Léopold Cassella et Cie, p. 157. — Procédé pour enlever les groupes sulfo d'acides hexa-oxyanthraquinonesulfoniques, par Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, p. 157. — Procédé de préparation de colorants azoïques par combinaison de 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique avec 3 molécules diazoïques, par Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, p 157. — Procédé de préparation de couleurs coton soufrées bleues, violettes et noires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 158.

B. — *Brevets français*, analysés par M. Thabuis.

Procédé pour la fabrication d'oxyanthraquinone et d'acide oxyanthraquinonesulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 158. — Procédé de préparation d'acide p diamidodiphénylaminemonocarbonique, par Société Kalle et Co, p. 158. — Procédé pour la production d'oxyaldéhydes aromatiques, par Rud. Geigy, p. 158. — Procédé de production de l'indoxylméthylcétone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 158. — Procédé de production d'un noir direct pour coton, par Société Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 159. — Obtention de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken, Fried. Bayer, p. 159. — Procédé de production d'indigo, par Société Badische Anilin und Soda fabrik, p. 159. — Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 159. — Procédé de production de matières colorantes ortho substituées de la série de la rosaniline, par Société Rud. Geigy, p. 159. — Préparation de colorants tirant sur coton, cert. d'add. au brevet pris le 31 juillet 1897, par Société Rud. Geigy, p. 159. — Procédé pour la transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé, par Société pour l'industrie chimique, p. 159. — Production d'une nouvelle trioxynaphtaline, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 160. — Productions de sulfoconjugués de la série de la naphtaline et des matières colorantes qui en dérivent, par Société Levinstein et Hertz, p. 160. — Production de matières colorantes brunes pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 160. — Production de colorants bruns pour laine, par Société Badische Anilin und Soda fabrik, p. 160. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées de la p phénylène diamine, par Société Durand, Huguenin, p. 161. — Fabrication de matières colorantes dérivées de la tétranitro anthrachrysone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 161. — Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer, p. 161. — Procédé de préparation d'éthers neutres de l'acide phénylglycine o-carbonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 161. — Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes substantives noires, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 161. — Production de nouvelles matières colorantes, par Steiner, p. 161. — Procédé pour fabriquer de nouvelles matières colorantes monoazoïques pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 161 — Procédé de production de matières colorantes diazoïques secondaires, par Ruch et Nuth, p. 162. — Procédé pour la préparation de matières colorantes contenant du soufre, par Société Rud. Geigy, p. 162. — Production de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 162. — Préparation de matières colorantes azoïques et polyazoïques dérivées du stilbène, par Société Rud. Geigy, p. 162. — Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et des matières colorantes qui en dérivent, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer, p. 162. — Procédé de préparation de l'acide monoacétyldiamidodiphénylaminesulfonique et de ses homologues, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 162. — Procédé de production de dérivés nitrosubstitués de l'acide oxydiphénylaminesulfonique, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 162. — Procédé de fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par Kalle et Cie, p. 163. — Procédé de production du chlorodinitrobenzène symétrique et d'une nouvelle chloro m phénylène diamine qui en résulte, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 163. — Procédé de production de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer, p. 163. — Production de nouveaux colorants noirs directs pour coton, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 163. — Procédé de production de nouveaux dérivés de l'acridine, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 164. — Procédé de fabrication de matières colorantes teignant la laine en jaune, par Raison commerciale Œhler, p. 164. — Préparation d'acide dinitrochlorobenzène sulfonique, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 164. — Procédé de production de matières colorantes p disazoïques, par Actien Gesellfschaft fur Anilin fabrikation, p. 164. — Colorants directs pour fibres végétales, par Moeller, p. 164. — Colorants bleus, par Durand, Huguenin, p. 164. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, p. 165. — Procédé de préparation de colorants sulfurés noirs, par Société Anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis, p. 165.

C. — *Brevets anglais*, analysés par M. Wahl.

Manufacture de matières colorantes pour coton, par Badische anilin und sodafabrik, p. 165. — Perfectionnements dans la préparation de mélanges d'alcools benzyliques ortho chlorés et ortho-nitrés ou du mélange des éthers de ces alcools substitués, par Kalle et Cie, p. 165. — Perfectionnements dans la teinture avec le noir Vidal et les colorants du même groupe, par Ewald Hölken, p. 166. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Henri Raymond Vidal, p. 166. — Nouveau procédé de préparation de dérivés indoxyliques et de produits intermédiaires, par Farbenfabriken Bayer et Cie, p. 166. — Manufacture de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer et Co, p. 166. — Procédé pour convertir les dérivés substitués des acides amido-benzoylbenzoïque et oxyamidobenzoylbenzoïques en dérivés de l'anthracène, par Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, A. Haller et A. Guyot, p. 167. — Manufacture d'acides sulfoniques de la série de la naphtaline et de matières colorantes dérivées, par J. Levinstein et Richard Herz, p. 167. — Manufacture de matières colorantes dérivées de la tétranitroanthrachrysone, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, p. 168. — Procédé de préparation des sels éthers de l'acide indoxylcarbonique, par les Farbwerke de Hœchst s/Mein, p. 168. — Manufacture d'ortho et para amidobenzylidèneaniline, de leurs homologues, de leurs acides sulfoniques et d'amido benzaldéhydes qui en dérivent, par Farbwerke, de Hœchst s/Mein, p. 168. — Manufacture d'acides oxyanthraquinonesulfoniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 169. — Production d'acide toluolorthosulfonique par oxydation de l'orthothiocrésol avec l'acide nitrique concentré, par Fritz Hauff, p. 169. — Perfectionnements dans la teinture en nuances bleues, par Leopold Cassella, p. 169. — Manufacture de colorants azoïques, par Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, p. 170. — Manufacture de composés aromatiques au moyen d'acide cyanhydrique et de certains de ses dérivés, par Farbenfabriken Bayer et Cie, p. 170. — Perfectionnements dans la manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées, par Read Holliday, J. Turner et Harry Dean, p. 170. — Perfectionnements dans la manufacture de matières colorantes et de la série de la rosaniline, par J. R. Geigy et Co, p. 171. — Perfectionnements dans la

DECEMBRE 1899. — 696e Livraison.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1899 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1899. — I. Janvier, liv. 685. — II. Février, liv. 686. — III. Mars, liv 687. — IV. Avril, liv. 688. — V. Mai, liv. 689. — VI. Juin, liv. 690. — VII. Juillet, liv. 691. — VIII. Août, liv. 692. — IX. Septembre, liv. 693. — X. Octobre, liv. 694. — XI. Novembre, liv. 695. — XII. Décembre, liv. 696.

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

E

F

G

H

J

K

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

PENDANT

L'ANNÉE 1899

CHOIX DE BREVETS PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Le procès des Anisolines

Nos lecteurs ont été tenus au courant du développement du procès Société Chimique des Usines du Rhône contre Badische Anilin und Sodafabrik et du procès Badische contre cette Société (1).

La Badische dont le brevet a été annulé dans ce deuxième procès a interjeté appel de ce jugement, mais la Cour d'Appel vient de confirmer la décision de M. le Juge Wills.

Nous donnons ci-après traduction complète des sentences des trois juges de la Cour.

Jugement

Lord Justice A. L. Smith. — Lord Justice Chitty. — Lord Justice Vaughan Williams.

Lord Justice A. L. Smith. — Cet appel soulève deux points seulement d'un très long procès. Le premier est le suivant : — Quelle est la véritable interprétation de la phrase suivante de la spécification de la demanderesse « Chauffez une partie du chlorhydrate (de rhodamine) préalablement dissous dans environ quatre parties d'alcool dans un autoclave ? »

Est-ce que cela veut dire que les ingrédients doivent être chauffés dans un autoclave fait exclusivement en fer et non pas d'une autre substance, ou bien est-ce que cela veut dire qu'on peut chauffer ces ingrédients dans un autoclave quelconque soit en fer ou toute autre substance ? C'est la première fois que je vois faire une objection de cette nature.

Le procès est relatif à la contrefaçon d'un brevet ayant pour objet la fabrication d'une matière colorante qui s'appelle « 6 G », dialkyl-rhodamine éther, et ce procès avec un autre procès semblable qui l'a précédé, a donné à mon collègue M. Wills un travail de 28 jours pour rendre son jugement. Le savant juge avait statué sur tous les points en litige soulevés au commencement de ce procès, au profit du demandeur ; mais vers la fin, un argument entièrement nouveau relatif à la nécessité de l'existence d'un autoclave en fer fut développé, et le savant juge a condamné la Société demanderesse sur ce point. La demanderesse fait appel. Le brevet de la Société demanderesse dit dans l'exemple 2 dont il s'agit : « Chauffez environ une partie de di-éthyle-rhodamine chlorhydrate préalablement dissoute dans environ 4 parties d'alcool éthylique ou méthylique dans un autoclave pendant environ 10 heures à une température d'environ 150°C, et continuez comme il est décrit dans l'exemple 1 ».

On voit que le brevet indique deux matières premières seulement pour produire le produit désiré (6 G éther) l'un étant le di-éthyle-rhodamine chlorhydrate et l'autre l'alcool éthylique ou méthylique. La demanderesse a produit devant M. Wills des documents nombreux établissant que ces deux corps produisent l'éther requis, ou, en d'autres termes la matière colorante 6 G qui renferme de 98 à 99 pour cent du produit pur, ce qui n'avait jamais été obtenu avant, et c'est ce produit qu'elle a revendiqué.

La défenderesse, de l'autre côté, nie que ces deux matières premières produisent le produit pur comme l'avait dit la demanderesse, et elle a donné des preuves très abondantes que les deux corps indiqués donneraient seulement un produit avec à peu près 60 % d'impureté, produit qui avait été déjà fabriqué. Pour trancher le différend, d'autres expériences étaient faites pendant le procès, quand la demanderesse pour la première fois a reconnu que les deux composés qu'elle avait indiqués dans sa spécification, c'est-à-dire di-éthyle chlorhydrate, combiné avec de l'alcool éthylique ou méthylique ne donnaient pas le résultat revendiqué, et que pour y arriver il fallait introduire une troisième matière première, le fer, dont la présence était nécessaire pour la réalisation d'un produit pur. Par ce moyen la demanderesse trouva que la présence du fer avec les deux autres composés était nécessaire pour donner le produit pur requis, et elle a reconnu en outre qu'elle avait le fer nécessaire en chauffant le chlorhydrate et l'alcool dans un autoclave en fer. Elle a trouvé que le fer de l'autoclave absorbait l'acide chlorhydrique qui était le grand obstacle à la pureté du produit.

Quand ces faits ont été connus la défenderesse objecta immédiatement que la spécification de la demanderesse n'était pas suffisante, parce que le fer n'était pas mentionné, et elle revendiqua la réalisation du produit par le moyen des deux matières premières et d'elles seules, chauffées dans un autoclave, tandis que la demanderesse elle-même avait prouvé la nécessité d'un troisième corps c'est-à-dire du fer, et elle avait admis que les deux matières premières seules ne produiraient pas l'objet en vue.

Mon confrère Wills a en conséquence permis à la défenderesse de se prévaloir de l'insuffisance de description dans la spécification de la demanderesse, et a donné au sujet des frais des instructions dont nous n'avons pas à nous occuper ici.

Pour répondre à cette difficulté considérable, la demanderesse a essayé de soutenir qu'elle avait fait tout ce qu'il fallait en spécifiant le chauffage du chlorhydrate de rhodamine et de l'alcool dans un autoclave, parce que cela signifiait le chauffage dans un autoclave en fer, et par conséquent qu'elle avait spécifié les trois composés requis c'est-à-dire rhodamine-chlorhydrate, alcool et fer.

Je suis avec M. Moulton d'avis que c'est une idée très nouvelle de prétendre qu'en désignant les corps qui doivent donner naissance à un produit déterminé, le récipient lui-même dans lequel la réaction doit avoir lieu doit être considéré comme une des matières premières nécessaires. Si le brevet avait expliqué que le chlorhydrate et l'alcool doivent être chauffés dans un autoclave en fer et dans celui-là seulement, de façon à indiquer que la présence du fer était indispensable, j'aurai pensé que cela suffisait ; mais les demandeurs ne l'ont pas fait.

M. Justice Wills a décidé contre la demanderesse, se basant sur l'insuffisance de description dans la spécification, et je suis d'accord avec lui.

(1) *Moniteur Scientifique*, novembre 1897 et mars 1898.

Un autoclave est un récipient entièrement fermé et capable de résister à une certaine pression, dans lequel des ingrédients sont chauffés à une haute température sous pression. Il y a des autoclaves faits exclusivement en fer. Ce sont les meilleur marché et les plus usités. Il y a aussi des autoclaves en fer tout émaillés dans l'intérieur. Ceux ci sont plus chers. Il y a encore paraît-il des autoclaves en cuivre et des autoclaves argentés intérieurement, mais il n'a pas été justifié que ces deux derniers soient employés pour la fabrication de matières colorantes comme celle dont il est question dans ce procès.

Le savant juge a constaté que des « autoclaves émaillés » ce qui veut dire des « autoclaves émaillés partout intérieurement » sont fréquemment employés dans les fabriques consacrées à ce genre de travail, c'est-à dire ce genre de fabrication de matières colorantes. Et en dehors du témoignage de M. le Dr Armstrong que cite le savant juge, à ce sujet je joindrai le témoignage du Dr Passmore, page 514, questions 4435 à 4441 et celui de M. le professeur Dewar qui était appelé par la demanderesse, page 484, question 4132. Il me semble que la décision du savant juge sur ce point est juste, et je ne vois aucune raison pour moi d'avoir une autre opinion. Et en effet, à mon avis, il serait impossible de soutenir que des autoclaves faits exclusivement en fer étaient les seuls autoclaves employés dans la fabrication de ce genre de matières colorantes. Cela posé il est inutile de suivre M. Moulton sur la question de savoir si dans le silence du texte sur la composition de l'autoclave à employer, et étant donné la nature des matières premières employées, les chimistes auraient été conduits à exclure les autoclaves en fer, sachant que lesdits autoclaves auraient été attaqués par ces matières premières. Il est également inutile de suivre M. Cripps dans la discussion sur les questions suivantes :

Faut-il considérer l'autoclave en fer comme uniquement indiqué dans le brevet, ou que telle était l'intention de la personne ayant rédigé le brevet? Dans mon jugement, il est de mon devoir de lire simplement l'indication donnée dans la spécification, c'est-à-dire « chauffer dans un autoclave ». Ces mots sont de clairs et simples mots anglais qui n'exigent pas de connaissances scientifiques pour se comprendre aussitôt, si l'on sait ce que c'est qu'un autoclave.

A mon avis il est évident que les mots « chauffer dans un autoclave » veulent dire « chauffer dans un autoclave quelconque », d'une résistance, bien entendu, suffisante, et en usage pour ce genre de fabrication de matières colorantes.

On ne peut pas trouver d'après moi dans les mots « chauffer dans un autoclave », l'indication de chauffer dans un autoclave composé exclusivement de fer. On a plaidé que les mots « chauffer dans un autoclave » voulaient dire dans l'autoclave le plus souvent employé, et par conséquent dans un autoclave composé exclusivement de fer. Je ne puis pas voir cela. Les mots sont généraux. De plus, il y a dans ce procès le fait indubitable qui est plus fort que tout témoignage verbal, à savoir que les chimistes en matières colorantes qui ont fait les expériences dans ce procès les ont faites avec l'équivalent d'un autoclave qui n'était pas composé exclusivement de fer, c'est-à-dire avec des tubes en verre fermés à la lampe, ce qui est pour moi une indication bien claire que pas un seul de ces hommes éminents n'a regardé l'indication de la spécification « chauffer dans un autoclave » comme une indication de chauffer dans un autoclave composé exclusivement de fer pour la raison que le fer était essentiel : car, il est inconcevable que s'ils avaient pensé de la sorte, tous sans exception aient fait leurs expériences dans l'équivalent d'un autoclave qui n'était pas en fer.

De plus, il me semble évident que si un chimiste en matières colorantes en étudiant cette spécification prenait pour son travail l'autoclave le plus cher, et celui qui est supposé le meilleur c'est-à-dire l'autoclave émaillé partout intérieurement, il ne reviendrait jamais au meilleur marché c'est-à dire à un autoclave fait exclusivement en fer ; car, son autoclave étant de meilleure fabrication, il ne penserait pas pouvoir obtenir le résultat désiré avec un autoclave plus ordinaire et meilleur marché et arriver à un bon résultat. La demanderesse a essayé de faire encore une objection, à savoir que si sa spécification n'était pas suffisante pour la raison donnée plus haut, cependant sa spécification était suffisante pour produire un éther contenant une grande quantité d'impureté, et que par conséquent son brevet devait être maintenu. Mais il a été constaté par M. Moulton pour la défenderesse et admis par la demanderesse que l'argument de la demanderesse devant M. Justice Wills avait toujours été que dans sa spécification elle avait visé un éther pur et cela seul.

Il a été constaté que des antériorités existaient en ce qui concerne le produit impur, et c'est parce que la Badische a expliqué qu'elle n'entendait revendiquer que le produit pur que M. le Juge Wills a décidé contre la défenderesse. Cette décision a été motivée par le fait qu'en se conformant aux prescriptions de la spécification de la Badische on n'obtient pas un éther pur et qu'en conséquence ce produit n'était plus brevetable à cause des antériorités existantes.

Nous avons considéré que la demanderesse, dans l'appel, n'était plus libre d'avancer cet argument. Pour les raisons données plus haut cet appel doit être rayé du rôle avec frais.

Lord Justice Chitty. — La seule question qui reste à résoudre dans cet appel concerne l'exemple 2 du brevet. Il s'agit de savoir si les indications contenues dans ce brevet sont suffisantes pour fabriquer la matière colorante connue dans le commerce sous le nom G G laquelle contient 98 à 99 °/₀ de produit pur.

Le brevet vise à la fois un procédé et un produit, le produit revendiqué sous l'exemple 2 étant la matière colorante pure. Le procès montre une particularité qui est, à ma connaissance, sans précédent dans la jurisprudence relative aux brevets.

C'est seulement après plusieurs audiences, et après ajournement du procès afin de permettre aux experts de faire de nouvelles expériences, qu'on a découvert que la présence du fer était indispensable pour la production d'un produit pur. Il devint alors manifeste que sous l'influence de la pression et de la chaleur sur les deux matières premières indiquées dans l'exemple 2, il y avait dans l'autoclave dégagement d'acide chlorhydrique, et que la présence de cet acide avait pour résultat la production d'une couleur renfermant 60 °/₀ d'impuretés toutes les fois qu'il n'y avait pas de fer dans l'opération ; et que le fer entrant dans la réaction comme ingrédient nécessaire avait pour effet d'absorber l'acide chlorhy-

drique très volatil et très faiblement fixé à sa base de rhodamine. Ces faits importants n'étaient ni connus ni même soupçonnés du breveté quand il a rédigé sa description. S'il les avait connus, il aurait été tenu de les mentionner dans sa spécification pour ne pas invalider son brevet ; mais comme il n'en savait rien, il n'a rien dit. Ce qu'il y a de certain c'est qu'il ne les a pas mentionnés expressément ou directement. Voilà ce qu'il dit dans l'exemple 2. « Chauffez environ une partie de di-éthyle-rhodamine chlorhydrate (ce que je désignerai par la lettre « A »), dissous dans environ 4 parties d'alcool éthylique ou méthylique (ce que je désignerai par la lettre B) dans un autoclave pendant environ dix heures, à une température d'environ 150°C et manipuler comme il est expliqué dans l'exemple 1. »

Il est évident que les seules substances chimiques expressément spécifiées comme nécessaires pour produire l'éther pur sont A et B.

Mais on soutient pour le breveté qu'il y a encore une troisième substance ou un ingrédient indiqué implicitement, et que cette indication est suffisante pour être considérée comme une recommandation d'employer du fer, et qu'on trouve cela dans l'indication d'employer « un autoclave ».

Maintenant, ces mots pris dans leur signification grammaticale ordinaire veulent dire un autoclave quelconque ; mais, vu que l'exemple 2 se réfère à la fabrication d'une matière colorante sur une vaste échelle, je pense que les mots « un autoclave » peuvent s'appliquer à un autoclave employé dans une usine. M. le Juge Wills a conclu d'après les témoignages que l'autoclave en fer est celui qui est le plus fréquemment employé dans le commerce. Mais il a aussi trouvé que des autoclaves émaillés sont fréquemment employés dans des usines consacrées au genre d'industrie qui nous occupe. Je suis d'accord avec lui sur ces deux points. Les autoclaves en fer, c'est-à-dire ceux dans lesquels le fer est exposé à l'action chimique de leur contenu sont meilleur marché ; les autoclaves émaillés, c'est-à-dire les autoclaves faits en fer, mais couverts intérieurement d'émail qui empêche le fer de participer à la réaction chimique, sont d'une qualité supérieure et d'un prix plus élevé ; le langage de la spécification n'indique ni l'un ni l'autre à l'exclusion de l'autre. La spécification les renferme tous deux, c'est-à-dire qu'elle comprend un autoclave qui produira, et un autoclave qui ne produira pas la matière colorante pure. Le Dr Bernthsen, le breveté et directeur de l'usine de la demanderesse, employait un autoclave en fer pour faire ses expériences, mais il y a même dans son usine des autoclaves émaillés. Les autoclaves employés à l'usine de La Plaine sont émaillés. D'autre part, il est un principe établi parmi les chimistes qui s'occupent de science pure, en travaillant soit dans le laboratoire sur une petite échelle, soit à l'usine commercialement sur une échelle plus étendue, c'est d'employer un récipient qui n'aura aucun effet sur le résultat chimique. Il n'est pas d'usage en chimie de recourir à la substance du récipient pour qu'elle prenne part à la réaction.

Un chimiste industriel étudiant l'exemple 2 dans un autoclave émaillé, et par conséquent de qualité supérieure, ne songerait probablement pas en cas d'insuccès à employer pour réussir un autoclave en fer de qualité inférieure et d'un prix moindre. Il n'y a rien dans le brevet qui puisse le diriger dans cette voie. Si M. Bernthsen avait été assez heureux dans son brevet pour partir d'un autoclave en fer dans le sens d'un autoclave dans lequel le fer est accessible aux réactions, son brevet aurait peut-être été bon, bien qu'il fût tombé par pur hasard sur le terme en question. Mais dans ce cas-là il n'aurait pas pu prétendre que l'emploi d'un autoclave émaillé constituait une contrefaçon. Ceci n'était certainement pas dans son intention et il ne l'a pas fait.

La conclusion pour moi est qu'il n'y a pas d'indication même implicite pour se servir d'un autoclave en fer, et que la description est insuffisante pour permettre de produire du 6 G. Je donne mon entière approbation à l'excellent jugement de M. Wills.

Lord Justice Vaughan Williams. — C'est avec quelque hésitation que je me joins à mes collègues pour conclure au rejet de l'appel. La solution de la question dépend de l'interprétation de la spécification et l'interprétation de la spécification dépend d'une question de fait. Elle dépend de l'interprétation qu'on donne au mot « autoclave » mentionné dans la spécification en ce qui concerne l'opération décrite dans ce brevet. Est-ce que les personnes qui travaillent dans l'industrie dont il s'agit comprendraient que le mot « autoclave » veut dire un autoclave en fer non protégé, ou un autoclave quelconque y compris les autoclaves protégés avec une couche de porcelaine ou toute autre substance ? En se basant sur les témoignages, M. Justice Wills est arrivé à cette conclusion que le mot « autoclave » dans cette spécification comprend également un autoclave protégé. Mes confrères sont d'accord avec lui, et je ne me sens pas justifié de penser autrement, bien que je ne sois pas arrivé à cette décision moi-même.

La question dans ce procès, comme je l'ai dit, est de savoir si le mot « autoclave » dans la spécification doit être considéré comme voulant dire un autoclave en fer, ou comme voulant dire un autoclave d'une matière quelconque y compris un autoclave protégé. Je crois qu'il est admis par les experts chimistes des deux parties qu'un autoclave en fer est indispensable pour produire le 6 G par le procédé breveté, bien que la suggestion du Dr Bernthsen, au sujet de la présence du fer dans l'autoclave pour expliquer la différence existant entre les résultats obtenus en pratique et dans les laboratoires et ceux obtenus par les chimistes de la défenderesse à l'aide de tubes en verre, n'ait pas du tout été acceptée en première instance comme étant la véritable explication. Le Dr Bernthsen lui-même, qui a donné l'idée de cette explication, s'est contenté de dire qu'il pensait qu'il en était ainsi.

Supposant maintenant que le fer est indispensable, il est évident que le breveté ne savait pas qu'il était indispensable, et s'il l'a implicitement indiqué dans la spécification, c'est simplement par hasard qu'il l'a fait. En effet, ni le Dr Bernthsen ni les chimistes de la défenderesse ne semblent avoir soupçonné avant la dernière période du procès la présence dans cette réaction d'un acide chlorhydrique ou d'un autre acide qui engagerait un fabricant avisé à employer un autoclave protégé, mais le breveté n'est pas obligé d'indiquer la théorie, mais seulement la pratique, et le fait d'être tombé sur quelque chose qui était essentiel en pratique, que ce soit par hasard ou non, est indifférent à la cause. La question est de savoir s'il a indiqué un autoclave en fer, de telle façon qu'un fabricant lisant la spécification emploierait sans hésitation un autoclave en fer ? La réponse à cette question doit dépendre de la pratique des fabri-

cants, démontrée par les témoignages. Il est bien regrettable que les témoignages sur ce point soient très imparfaits. Aucun fabricant n'a été appelé ni par l'une ni par l'autre des parties pour donner des renseignements sur cette pratique. Il est vrai que la défenderesse a appelé un fabricant qui a témoigné au sujet des autoclaves qui sont dans son usine, mais il n'a pas été appelé plus tard à se prononcer sur cette question; et M. Moulton n'a pas exécuté sa promesse (voir page 501, réponse 4253).

M. Moulton. — Mylord, je pense que je dois à mon savant collègue de déclarer que nous avons toujours travaillé dans notre usine dans des autoclaves absolument protégés; de telle façon que mon savant confrère aura de la difficulté à établir la contrefaçon, pour le cas où contre mes prévisions le brevet ne serait pas invalidé. »

Les Drs Bernthsen et Liebmann qui sont chimistes fabricants, et qui sont familiarisés avec ce qui se fait dans les usines, me semblent démontrer que bien que des autoclaves non protégés soient généralement employés dans les usines pour la fabrication des matières colorantes, on s'attend en général à trouver quelques autoclaves protégés dans chaque usine; mais dans la pratique commerciale d'une usine, un fabricant n'emploierait pas, et son chimiste ne lui conseillerait pas d'employer un autoclave protégé si la nature de la réaction ne laissait pas soupçonner la présence d'un acide fort qui attaquerait probablement le fer d'un autoclave non protégé. La défenderesse a appuyé beaucoup sur le fait qu'il était démontré par deux de ses témoins que lorsqu'ils sont allés à la Plaine, à l'usine de M. Monnet, ils ont vu que le procédé de la rhodamine suivant le brevet de M. Monnet, et non pas celui de la demanderesse, était exécuté dans un autoclave protégé, en vue du commerce et non pour faire une expérience. Je n'attache pas, cependant, beaucoup d'importance à ce fait. Il ne me semble pas en désaccord avec les dépositions faites qu'en général l'autoclave en fer est employé dans l'industrie, à moins que la présence d'un acide fort ou une autre raison spéciale n'indique l'emploi d'un autoclave protégé. Il n'y a pas de témoignage sur les raisons qui ont amené l'usine de La Plaine à se servir dans le cas qui nous occupe de l'autoclave protégé. A supposer que son procédé soit analogue à celui de la demanderesse, elle n'a certainement pas rejeté l'autoclave en fer parce qu'elle a prévu la présence de l'acide chlorhydrique. En effet, les dépositions sont muettes sur le procédé employé à La Plaine. Le témoignage des chimistes de la défenderesse concluait ainsi : Les chimistes ne prennent jamais en considération le récipient dans lequel l'opération est faite. Le chimiste regarde simplement les produits indiqués dans le brevet. Le fer n'est pas spécifié ici; si on prend seulement les ingrédients spécifiés, le brevet ne peut pas être exécuté. Même si « un autoclave » veut dire « un autoclave en fer » il n'y a pas un chimiste qui regarderait l'autoclave en fer comme faisant partie du procédé chimique; et ceci équivaut à dire que même si un autoclave en fer avait été mentionné en termes précis, le brevet aurait été mauvais parce que le breveté ne connaissait pas l'importance du fer comme nécessaire à la réaction, et n'avait pas l'intention d'indiquer le fer comme indispensable.

Je ne suis pas d'accord au sujet de cette proposition. Je pense même que si, sans intention, le breveté avait donné dans sa spécification une indication telle qu'un fabricant en lisant la spécification emploierait naturellement l'autoclave en fer, cela suffirait pour sauver le brevet. Il est de jurisprudence que si un mot ambigu est employé pour couvrir quelque chose d'essentiel, mais ne l'exprime pas nécessairement, il invalide le brevet; mais l'ambiguité doit être une ambiguité qui laisse en doute le fabricant, et je ne pense pas, d'après les dépositions, que le brevet laisserait en doute le fabricant au sujet de l'instruction d'avoir à employer l'autoclave ordinaire en fer non protégé. Je veux dire un mot sur la dernière partie du jugement de M. le juge Wills sur ce point. Elle se trouve aux pages 688 et 689 dans le livre qui est sous mes yeux. M. le juge Wills trouve que l'autoclave en fer est l'autoclave le plus usité dans le commerce, mais que des autoclaves émaillés sont souvent employés dans les usines consacrées à ce genre de travail. J'ai déjà dit que s'il me fallait agir seulement d'après mon propre jugement, je ne consentirais pas à cette conclusion, parce que je pense que les dépositions montrent que l'emploi des autoclaves protégés est en pratique limité aux cas où des acides forts sont employés, ce qui ne semble pas être le cas ici.

M. le juge Williams continue :

« Je pense aussi qu'il y a un argument employé par la défenderesse sur ce point qui est juste. Tous les témoins admettent, plus ou moins franchement, que quand un procédé chimique est décrit, aucun chimiste ne songerait à s'occuper de la substance des appareils employés comme faisant partie des matériaux requis pour les réactions nécessaires.

Cela serait contraire aux idées chimiques exactes. Le fait qu'il y a une indication d'employer un genre de récipient ou agitateur, ou autre appareil spécial, est, il me semble, d'après le témoignage et le principe, une indication catégorique que le récipient indiqué est considéré comme neutre, et qu'il n'entre pas dans les réactions, et je ne peux pas penser — malgré qu'on hésite à priver une invention méritoire de la protection du brevet — que le brevet a le droit de traiter l'indication de faire l'opération dans un récipient qui est plus souvent en fer qu'en autre chose, comme égale à une indication que la réaction entre le fer et la solution contenue dans le récipient en fer est une partie du procédé. Si le fer n'est pas mentionné ni impliqué comme une contribution nécessaire aux matériaux à employer, et cependant que le fer est un composé indispensable dans le procédé, comme cela est évident dans l'exemple 2, la description est, d'après mon opinion, évidemment insuffisante, et en ce qui concerne cette objection à l'exemple 2, je ne vois pas comment il est possible de maintenir le brevet.

Je ne suis pas d'accord avec ce raisonnement. Il me semble que si on le suivait, il nous mènerait à la conclusion que, même si un autoclave en fer ordinaire avait été spécifié, la spécification aurait été insuffisante, parce que le fer n'est pas mentionné comme nécessaire.

Il me semble qu'il suffit d'indiquer un autoclave en fer, et qu'il n'est pas nécessaire d'indiquer l'autoclave comme un composé essentiel. »

M. Moulton. — L'appel sera rayé avec frais?

Ld. J^e A. L. Smith. — Oui.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

ECLAIRAGE. — CHAUFFAGE. — ALLUMETTES. — GAZ

Combustible perfectionné imperméable s'oxydant complètement pendant la combustion et rendant entièrement les unités de chaleur du charbon, par Société The Compressed Coal C°, rep. par Gudmann. — (272124. — 14 décembre 1897. — 28 mars 1898).

Objet du brevet. — Mélange de charbon et de gélatine chromée.

Description. — 1000 kilogrammes de charbon, 3 à 5 kilogrammes de gélatine, délayée dans un peu d'eau. Dissoudre 0,500 k. de bichromate dans 5 à 14 litres d'eau chaude, mêler la gélatine au charbon, ajouter ensuite le bichromate à une température de 65°-(8°C. Si le charbon fait scorie, ajouter chaux 36 à 38 kilogrammes par 1000 kilogrammes de charbon.

Procédé et appareil pour la fabrication d'un gaz applicable à l'éclairage et au chauffage, par Russell électricien à Hasbrouck-Heights (Etats-Unis d'Amérique). — (Br. 273136. — 14 décembre 1897. — 28 mars 1898).

Objet du brevet. — Procédé de production de gaz au moyen d'eau acidulée par l'action combinée de réactions chimiques et de l'électrolyse et consistant à injecter de l'air carburé dans l'appareil producteur.

Procédé de fabrication du carbure de calcium au water jacket, par Thual et Bergmann, rep. par Danzer. — (Br. 273269. — 18 décembre 1897. — 1er avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alimenter la combustion des matériaux destinés à chauffer le water jacket au moyen d'oxygène produit par la décomposition du peroxyde de manganèse.

Procédé et appareil propices à la fabrication du gaz inflammable et d'une composition destinée à être employée dans cette fabrication, par Lee, Elliot et Tatham, rep. Thirion. — (Br. 273608. — 29 décembre 1897. — 16 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'air saturé d'humidité sur des copeaux fins saturés d'un liquide composé d'éther sulfurique 112 parties, huile de citronnelle et eau 28 parties chacune.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Substance conglomérante semblable au ciment dite : « Litholite », par Froselli, rep. par Thirion. — (Br. 271276. — 13 octobre 1897. — 27 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Aggloméré formé d'oxychlorure de magnésium additionné d'autres sels solubles, tels que phosphates, carbonates, stannates, etc.

Description. — On prend 50 à 70 parties de magnésie, 30 à 40 parties de chlorure de magnésium ou de zinc cristallisé, 2 à 5 parties de phosphate, carbonate, stannate solubles, acide stannique et le cas échéant sulfate de magnésie et alcali.

Perfectionnement dans la fabrication du ciment pour enduit, par Lee, rep. par Brandon. — (Br. 271463. — 19 octobre 1897. — 3 février 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un tétrasilicate de soude mélangé à du carbonate de chaux, du quartz pulvérisé, du silicate et de l'aluminate de soude et de fer et de l'oxyde d'antimoine anhydre.

Description. — Le tétrasilicate se prépare avec 180 parties de sable blanc ou quartz pulvérisé, 100 de soude calcinée, 3 parties de charbon de bois. On fait une solution de 17 $^0/_0$ de ce tétrasilicate, on prend 13,63 l. de cette solution, on ajoute 1,361 kil. de carbonate de chaux pulvérisé, 5,453 kil. de quartz pulvérisé, 1,361 kil. d'une poudre fine obtenue en fondant au creuset ou sur la sole d'un four à réverbère : 60 parties de sable quartzeux, 28 de chaux, 34 d'alumine, 5 kilogrammes de carbonate de soude; on ajoute 0,464 kil. d'oxyde d'antimoine anhydre et 0,283 kil. d'eau.

Nouveau ciment servant à l'agglomération des substances de toute nature, par Steiger, rep. par Nauhardt. — (Br. 272179. — 15 novembre 1897. — 26 février 1898.)

Objet du brevet. — Ciment composé de magnésie, d'acétate de plomb, de chlorure de magnésium sec et pulvérisé.

Description. — On mélange de la magnésie bien exempte de carbonate 60 $^0/_0$. Acétate de plomb 5 $^0/_0$. Chlorure de magnésium 35 $^0/_0$.

Genre d'enduit imitant la pierre dit : « La Stucaline » par Collanti, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 272344. — 19 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — Enduit composé principalement de grès, talc, ponce etc. d'un vernis de céruse, etc.

Description.— On prend : Grès 0,180 kil. Carbonate de chaux 0,100 kil. Phosphate de chaux 0,200 kil. Ponce 0,060 kil. Talc 0,020 kil. Ajouter le mélange suivant : Essence de térébenthine 0,085 kil. Huile de lin 0,055 kil. Vernis gras blanc 0,025. Eau 0,030. Siccatif 0,025. Céruse broyée à l'huile 0,220 kil. Pour moulures et sculptures on prend : Ponce 0,140 kil. Carbonate calcaire 0,180. Phosphate de chaux 0,180. Ajouter le liquide suivant : Vernis gras blanc 0,180 kil. Essence de térébenthine 0,180 kil. Eau 0,090 kil. Talc 0,050 kil.

Nouvelle masse plastique et son procédé de fabrication, par Frœhlich et fils, rep. par Brandon. — (Br. 272737. — 2 décembre 1897. — 16 mars 1898.)

Objet du brevet. — Masse susceptible d'être employée dans diverses branches de la construction, dans

la fabrication des planchers, revêtements de portes, pierres à bâtir et autres usages du même genre, composée spécialement de pâte à papier, de verre soluble et de ciment.

Description. — Pâte à papier 40 à 70 %, ciment 30 à 0,15 %, verre soluble 30 à 15 %. On peut remplacer la pâte de bois par de la cellulose, au lieu de ciment on peut employer de la craie, de la chaux, du marbre, de la dolomie, etc., etc.

Procédé de fabrication de pierres en tuf siliceux, par Grunzweig et Hartmann. — (Br. 273027. — 20 décembre 1897. — 4 avril 1898.)

Objet du brevet. — Tuf siliceux mélangé à de l'argile et à des substances végétales. On moule et chauffe jusqu'à combustion complète de la matière organique.

Description. — On prend 15 parties de tuf siliceux, 1 partie d'argile et 15 parties de substances végétales.

Nouveau procédé de fabrication de pierres artificielles, par Vogerl, rep. par Julien et Boromé. — (Br. 273331. — 20 décembre 1897. — 4 avril 1898.)

Objet du brevet. — Aggloméré composé de ciment hydraulique, sable, soies de porc.

Description. — On mélange 40 % de ciment hydraulique, 5 % de sable, 55 % de soies de porc entières, on brasse énergiquement avec une quantité correspondante d'eau environ 20 % ; puis on moule.

DÉSINCRUSTANTS

Composition perfectionnée pour empêcher les incrustations dans les chaudières à vapeur, par Lœwis à Newport (Angleterre), rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 272125. — 12 novembre 1897. — 25 février 1898.)

Objet du brevet. — Désincrustant formé de gribouillette (?), de cèdre, écorces de chêne, tourbe fossile.

Description. — Mélanger parties égales d'écorce de chêne et de tourbe, ajouter une pâte formée avec de l'eau et de la gribouillette.

Purification scientifique des eaux industrielles pour chaudières à vapeur, par Cauchois à Cailly (Eure). — (Br. 272348. — 25 novembre 1897. — 3 mars 1898.)

Objet du brevet. — Mélange de chlorure de baryum, hyposulfite et borate de soude, glycérine, etc.

Description. — On prend : chlorure de baryum 20 kilogrammes, hyposulfite 10, borax 10, sucre candi 20, glycérine à 15°,20, décoction de lichen ou eau distillée 20 kilogrammes.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation d'acides dinitro et diamidophénylnaphthylaminesulfonique et phénylamidonaphtholsulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 273734. — 3 janvier 1898. — 11 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir le dinitro chlorobenzol ou totuol sur les sels de sodium des acides naphthylaminesulfo et amidonaphtholsulfos en présence d'un agent capable d'absorber l'acide chlorhydrique libre, tels que l'acétate de sodium et le carbonate de chaux.

Description. — 50 kilogrammes de dinitrochlorobenzol (1 : 2 : 4) sont dissous dans 200 litres d'alcool. On ajoute à la solution 60 kilogrammes de naphtionate de sodium dissous dans 200 litres d'eau et ensuite 34 kilogrammes d'acétate de sodium. On fait bouillir 12 heures au réfrigérant ascendant, on distille l'alcool et sépare l'acide à l'état de sel de soude.

Nouveau procédé d'oxydation de décoctions d'extraits de campêche et produits nouveaux qui en résultent, par Dr Bucher, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 273792. — 5 janvier 1898. — 21 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les extraits de bois de campêche par l'acide hypoazotique ou les oxydes supérieurs de l'azote.

Description. — *Exemple* : Faire arriver mélangées avec un grand courant d'air les vapeurs provenant de 90 kilogrammes d'acide azotique, à 1,4 de densité et 20 kilogrammes de sucre dans 1000 kilogrammes de bois de campêche non fermenté à 1,1 de densité. On peut faire arriver 50 grammes de peroxyde d'azote ou 80 grammes d'anhydride azoteux dans 100 grammes d'hématoxyline disssoute dans 2 litres d'eau.

Procédé de production de la phloroglucine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 273880. — 6 janvier 1898. — 22 janvier 1898).

Objet du brevet.— Procédé consistant à chauffer à 100° les sels du triamidobenzol, 1 : 3 : 5 ou de l'acide triamidobenzoïque 1 : 3 : 5 : 6, avec de l'eau.

Description. — Dissoudre 10 kilogrammes de 1 : 3 : 5 triamidobenzol, ou du chlorhydrate de l'acide 1 : 3 : 5 : 6 triamidobenzoïque dans 150 litres d'eau. Faire bouillir pendant 8 heures à l'abri de l'air dans un appareil à reflux ; concentrer le liquide à 30 litres, la plus grande partie de la phloroglucine cristallise.

Production d'albumoses, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 274190. — 19 janvier 1898. — 2 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'albumoses consistant à chauffer des albuminoïdes avec des acides organiques.

Description. — *Exemple* : 100 kilogrammes de viande hachée sont mélangés avec 200 litres d'eau et 30 kilogrammes d'acide oxalique. On chauffe à 90° pendant 15 heures ; on neutralise par la chaux et on chauffe au bouillon, on filtre, on purifie et on évapore.

Cert. d'add. au brevet ci-dessus. — (Br. 274190. — 27 janvier 1898. — 12 mai 1898.)
Objet du brevet. — Emploi de l'acide carbonique.
Description. — Pour 100 kilogrammes de viande, employer 2 000 litres d'eau saturée d'acide carbonique.

Procédé de préparation et d'épuration des terres arables et des résidus des fabriques de sucre, par Société Salzbergwerk-Neu-Stassfürt, rep. par Chassevent.— (Br. 270194. — 19 janvier 1898. — 3 mai 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à alcaliniser, au moyen des sulfures alcalins, l'eau contenue dans les terres arables et dans les matières résiduaires ci-dessus désignées.

Produit industriel et insecticide, la « Malterrine », par Bein et Gibeaud. — (Br. 274203. — 20 janvier 1898. — 3 mai 1898.)
Objet du brevet. — Mélange insecticide composé de crésyline, naphtol, essence de térébenthine et sulfure de carbone.
Description. — On prend : Crésyline, 80 ; naphtol, 40 ; essence de térébenthine, 30 ; sulfure de carbone, 1850.

Nouveau produit antiseptique, microbicide, par Charbonnier, rep. par Chassevent. — (Br. 274235. — 20 janvier 1898. — 5 mai 1898.)
Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de sulfate et chlorure de zinc, d'acétate de cuivre, de borax et d'alun.
Description. — Sulfate de zinc, 250-350 gr. ; chlorure de zinc, 25 à 30 grammes ; acétate de cuivre, 20 à 25 grammes ; borax, 25 à 30 grammes ; alun, 80 à 100 grammes.

Nouveau produit antiseptique, désinfectant inodore, par Thury, rep. par Chassevent. — (Br. 274262. — 21 janvier 1898. — 5 mai 1898.)
Objet du brevet. — Mélange d'un grand nombre de sels plus ou moins antiseptiques dont l'énumération suit.
Description. — Sulfate de zinc, 360 ; acétate d'alumine, 25 ; bisulfite d'alumine, 30 ; borate de soude, 20 ; alun, 5 ; acide thymique, 15 ; biborax (?), 180 ; silicate de soude, 50 ; acide borique, 8 ; sulfate de fer, 10 ; acétate de cuivre, 20 ; sulfate de cuivre, 10 ; bichromate de potasse, 50. Quel mélange absurde, si toutefois c'est bien cela !

Nouveau procédé de fabrication, au moyen des eaux de désuintage des laines, du produit dénommé « Huile d'acétone », par Buisine, rep. par Carenou.
Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à une fermentation convenable les eaux de désuintage des laines, puis à distiller et à décomposer par la chaleur le mélange des sels de chaux des acides ainsi obtenus.
Desrription. — Les eaux de désuintage marquant 10° à 12° B. sont laissées en repos une huitaine de jours, elles fermentent, on acidifie par l'acide sulfurique, puis on distille. On sature la liqueur acide, qui a passé à la distillation, avec de la chaux. On évapore à sec et l'on soumet à la distillation sèche. On retire 15 litres d'huile d'acétone par mètre cube d'eau de désuintage. Cette huile contient 50 $^0/_0$ de méthyléthylcétone.

Production d'albumoses, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 274322. — 24 janvier 1898. — 6 mai 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les albumines en albumoses par l'action de l'acide sulfureux ou de ses sels.
Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes de viande hachée sont mélangés avec 10 kilogrammes d'une solution aqueuse de bisulfate de chaux à 5 $^0/_0$ et chauffés, en vase clos, muni d'un agitateur, pendant 4 heures, à 90° C. en remuant bien. On additionne d'eau, on chauffe au bouillon, on alcalinise avec de la chaux, on filtre et sépare l'excès de chaux par l'acide carbonique, on refroidit le liquide, filtre et évapore. Le produit est soluble dans l'eau froide.

Cert. d'add. au précédent brevet. — (Br. 274322. — 19 février 1898. — 6 juin 1898.)
Objet du brevet. — Remplacement de l'acide sulfureux et ses sels par les acides sulfurique ou chlorhydrique.
Description. — Chauffer, par exemple, 100 kilogrammes de viande hachée avec 500 litres d'acide sulfurique à 4 $^0/_0$, pendant 18 heures, à 90° C., puis, chauffer au bouillon, terminer comme dans le brevet principal ; 2° Caséine, 50 kilogrammes ; eau, 1000 ; acide phosphorique, 40 kilogrammes ; chauffe, 10 heures.

Fabrication ou production de pyrobétuline ou d'anhydride de pyrobétuline et de pellicules de ces matières et appareils pour produire ces pellicules, par Wheeler. — (Br. 274328. — 24 janvier 1898. — 6 mai 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à brûler de l'écorce de bouleau pulvérisée et à recevoir les vapeurs sur des objets, plaques de verre, etc., de manière à les recouvrir d'une couche de pyrobétuline.

Appareil destiné à la sublimation et au raffinage du camphre désigné sous le nom de « Camphoragène », par Oullié, pharmacien. — (Br. 274335. — 24 janvier 1898. — 6 mai 1898.)
Objet du brevet. — Appareil composé de deux parties, l'une en forme de coupole et l'autre en forme de cuvette. La coupole s'adapte sur la cuvette dans une cannelure que l'on rend hermétique en y versant un liquide quelconque, ou un métal, ou un alliage métallique.

Procédé de fabrication de l'acide sulfurique par décomposition des sulfates, par MARIN, ingénieur chimiste, à Bruxelles, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 274341. — 24 janvier 1898. — 6 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un sulfate par du chlorure d'argent ou de mercure. On a ainsi un précipité d'argent ou de mercure. Le chlorure soluble formé est décomposé pour obtenir de l'acide chlorhydrique, que l'on fait réagir sur le sulfate argentique ou de mercure pour le transformer en chlorure et en acide sulfurique (Nous avouons que nous voudrions bien voir mettre ce procédé en pratique, et surtout voir dans quelles conditions on pourra décomposer un sulfate par du chlorure d'argent pour obtenir une double décomposition).

Produit industriel dit « Cementlight, par MARTIN, à Hong-Kong (Chine). — (Br. 274354. — 25 janvier 1898. — 6 mai 1898.)

Objet du brevet. — Produit résultant de la combinaison à température élevée de l'alun, de carbonate de potasse, de ferrochlorure de sodium (?), chaux, quartz, feldspath. On réduit en poudre la masse obtenue, puis on la délaye dans l'eau ou l'huile de lin pour en former un vernis ou un enduit.

Méthode pour extraire les sels de nicotine des fibres de tabac, par LLOYD, rep. par BRANDON. — (Br. 274364. — 25 janvier 1898. — 9 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enflammer ou allumer du tabac entier disposé dans une chambre, à faire passer les vapeurs sur du tabac non brûlé et, enfin, à faire absorber les vapeurs alcaloïdes dans un acide.

Procédé pour produire des combinaisons solubles de la caséine et de ses dérivés, par RIEGEL et ROSE, rep. par BLÉTRY. — (Br. 274434. — 27 janvier 1898. — 10 mai 1898.)

Objet du brevet. — Action des alcoolates alcalins sur la caséine pulvérisée dont on a déterminé l'acidité de manière à ce que le sodium de l'alcoolate soit en quantité équivalente.

Pâte dentifrice dite « Quenottine », par DUPOND. — (Br. 274448. — 28 janvier 1898. — 10 mai 1898.)

Objet du brevet. — Mélange de glycérine, carbonate de chaux et de soude, d'acide borique, le tout aromatisé.

Description. — Marbre blanc pulvérisé, 51 kilogrammes; glycérine, 5 kilogrammes; bicarbonate de soude, 100 grammes; gomme adragante, 100 grammes; acide borique, 250; essence de menthe, 10 grammes.

Préparation de paramidophénol, par VIDAL, rep. par THIRION. — (Br. 274728. — 5 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Traitement du nitrobenzène en milieu sulfurique concentré par le zinc ou tout autre métal réducteur. Il est nécessaire de chauffer légèrement pour accélérer la réaction qui est terminée lorsque l'odeur de nitrobenzène a disparu.

Description. — Nitrobenzène, 10 kilogrammes; acide sulfurique à 66° B., 60 kilogrammes; zinc, 10 kilogrammes. La proportion de zinc et d'acide sulfurique peut varier.

Procédé de fabrication de la baryte caustique anhydre, par PARENT, rep. par ARMENGAUD jeune. (Br. 274734. — 5 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer, sur tôle et en vase sole, le sel barytique dans une sorte de bassin chauffé à la partie supérieure de ses parois et par le chapeau ou voûte qui le recouvre et, au besoin, chauffé aussi bien par les parties inférieures que par les parties supérieures, le bassin étant rafraîchi sur tout son pourtour extérieur et seulement latéralement en cas de chauffage par la partie inférieure. Il n'y a pas de pertes à craindre pendant que la matière est liquide par fusion ignée.

Procédé de fabrication des nitrites, par TAQUET, chimiste, à Argenteuil (Seine). — (Br. 274739. — 7 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Réduction des nitrates par le fer ou par l'oxydule de cuivre.

Description. — Chauffer les nitrates en fusion, ajouter le cuivre par petites portions en remuant fréquemment jusqu'à ce qu'il y en ait assez.

$$NaAzO^3 + Cu = NaAzO^2 + CuO$$

On peut ajouter du cuivre en excès. Lorsque la réaction est terminée, ce qui demande environ trois heures de chauffe, on traite la matière fondue à la manière ordinaire. Pour obtenir économiquement un oxydule de cuivre très divisé, on électrolyse du chlorure de sodium avec des anodes en cuivre. L'oxydule de cuivre est dissous dans un acide et on obtient du cuivre très divisé.

Nouveau procédé de préparation d'une série d'espèces chimiques et applications en résultant, par CHATAGNIER, rep. par FREYDIER DUBREUL. — (Br. 274793. — 9 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Condensation des aldéhydes et des alcools en présence d'agents de condensation.

Description. — *Exemple* : Chauffer à 155° à 5 ou 6 atmosphères, 1 partie de benzaldéhyde, 2 parties d'alcool éthylique, et 1 partie 1/2 de chlorure de zinc. Le produit obtenu par distillation fractionnée bout à 63°-64° C. sous 6 millimètres de pression.

Préparation de l'acide cyanhydrique et des éthers cyanhydriques, par VIDAL, rep. par THIRION. — (Br. 274875. — 9 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Si on chauffe du phospham à 150°-200° C. avec des acides gras, on obtient des dérivés du cyanogène. Ainsi, avec l'acide formique, on obtient de l'acide cyanhydrique; avec ses homologues, des éthers cyanhydriques.

$$PAz^2H + 2\,CO^2H^2 = PO^4H^3 + 2\,CAzH$$

Description. — Dans une marmite en fonte émaillée, introduire 60 kilogrammes de phospham et chauffer au bain d'huile à 150°-200° C. environ, faire couler rapidement 48 kilogrammes d'acide formique ou 63 kilogrammes d'acide acétique.

Procédé pour la transformation de protéides en substances albuminoïdes solubles dans l'alcool et en leurs combinaisons argentifères, par Dr Lilienfeld et Cie, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 274996. — 14 février 1898. — 26 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières albuminoïdes de la classe des nucléoalbumines ou protéides solubles dans l'alcool.

Description. — Faire digérer en agitant continuellement, et, éventuellement en chauffant, un nucléoprotéide quelconque, par exemple de la légumine pendant plusieurs heures dans une solution aqueuse. à 5 %, de soude ou de potasse, au bout de ce temps, on clarifie par filtration et collage. Le sel alcalin obtenu est insoluble dans l'alcool. On le décompose par un acide et on obtient un albuminoïde soluble dans l'alcool et pouvant être transformé en combinaison alcaline, puis argentique, soluble dans l'eau.

Masse élastique indissoluble, infusible, de matériaux organiques, de colle, d'aldéhyde formique ainsi que son moyen de préparation, par Mensick, à Deutschbrod (Bohême), rep. par Matray. — (Br. 275020. — 15 février 1898. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit formé d'aldéhyde formique, de colle, de glycérine et de liège.

Description. — On prend 100 parties de colle, 200 d'eau, 50 de glycérine, 5 parties d'aldéhyde formique à 38 %, 100 parties de liège concassé ; on mélange à 50 parties de colle.

Procédé de séparation du citronnellal d'avec le citral et les autres terpènes qui l'accompagnent dans les huiles essentielles, telles que l'essence de citronnelle, de mélisse, de lemon grass, par Flatau et Labbé, rep. par Chassevent. — (Br. 275031. — 15 février 1898. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à traiter l'essence par du bisulfite de soude et précipiter ensuite le citronnellal à l'état de combinaison barytique insoluble ; 2° à régénérer le citronnellal à l'état de pureté par décomposition du sel de baryte ; 3° à extraire le citral des eaux-mères du sel barytique par un alcali ou un acide.

Procédé perfectionné de préparation des carbures, par Landin, rep. par Blétry. — (Br. 275071. — 16 février 1898. — 31 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les matières à faire les carbures en briquettes que l'on soumet à l'action de la chaleur.

Description. — On prend : chaux, 60 kilogrammes ; carbonate de soude, 105 et charbon, 40. On mélange et ajoute 5 à 10 % de goudron, on transforme en briquettes, on sèche et comprime ces briquettes entre les électrodes d'un four où se forme le carbure.

Procédé de fabrication d'acétylisoeugénol, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 275080. — 16 février 1898. — 31 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au mélange d'isoeugénol et d'anhydride ou de chlorure acétique, de la pyridine. La réaction a lieu à froid.

Description. — Anhydride acétique, 3,1 parties ; isoeugénol, 5 parties ; acide acétique glacial, 10 parties ; pyridine, 2 parties, mélanger à froid. Verser sur la glace au bout de 24 heures. On obtient 2,4 parties d'acétylisoeugénol.

Nouveau procédé pour faciliter l'emploi de la vanilline, consistant dans la fabrication d'un corps dont chaque fragment contient un poids déterminé de vanilline, par Société chemische Fabrik von Heyden Gesellschaft, rep. par de Mestrat. — (Br. 275133. — 11 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Le titre indique tout, l'objet du brevet et sa description.

Procédé permettant de rendre la gélatine inaltérable par l'action de l'eau ou de l'humidité, par Bouvier, rep. par Chassevent. — (Br. 275140. — 18 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper la gélatine dans du silicate de potasse, puis dans l'acide formique.

Nouvelle matière ininflammable solide ou liquide à base de cellulose, dite « Allulignifuge », par Béthisy, rep. par Mathieu. — (Br. 275161. — 19 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Sorte de celluloïde formé de collodion, additionné de camphre ou de naphtaline, de mica, d'albumine, d'alun, etc., que l'on ajoute à un mélange de vaseline, de chlorure de zinc et de gélatine.

Description. — On prend du collodion, on l'additionne de camphre ou de naphtaline, 10 à 15 % d'albumine d'œuf ou autre, 10 à 15 grammes de mica en poudre ou 10 à 15 % d'alun et d'amiante pour obtenir un produit opaque, et 10 % du mélange suivant : vaseline (huile de) dissoute dans éther acétique, huile essentielle additionnée de 20 à 25 % de chlorure de zinc à 45° B. et 5 à 10 % de gélatine blanche.

Procédé d'extraction du soufre libre contenu dans les résidus d'épuration du gaz, par Grognet, rep. par Assi et Genès. — (Br. 275240. — 22 février 1898. — 3 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les résidus d'épuration du gaz en présence de la vapeur d'eau et de l'eau par la chaux ou un sulfure alcalino-terreux pour obtenir des polysulfures qui sont mis en dissolution par lessivage, après quoi le soufre en est précipité par l'acide sulfureux ou par l'acide chlorhydrique que l'on regénère ensuite par le bisulfate de soude ou l'acide sulfurique.

Fabrication électrolytique des bichromates alcalins, par Heibling, rep. par Blétry. — (Br. 275274. — 23 février 1898. — 3 juin 1898.)

Objet du brevet. — — Procédé consistant essentiellement à soumettre au courant électrique une solution de chlorures alcalins contenue dans une cuve électrolytique (on peut employer les nitrates). Le pôle positif est formé de barres ou plaques en ferrochrome à 50 $^0/_0$ au minimum de chrome. C'est dans l'emploi de ces anodes que réside l'objet principal du brevet, le pôle négatif est indifféremment du charbon ou de la fonte.

Description. — Pour réaliser ce procédé, les cuves à électrolyse sont installées par batteries sur un plan incliné et dans chaque cuve la partie inférieure est mise en communication libre avec la partie inférieure de la cuve suivante. Toutes les cuves d'une même batterie sont reliées en quantité et les batteries entre elles sont montées en tension au mieux de la meilleure utilisation des dynamos. On fait couler en permanence un filet de solution saline dans la première cuve de chaque batterie; la solution traverse successivement toutes les cuves d'une même batterie et en sort par la dernière complètement transformée en bichromate alcalin, quels qu'aient été la température et le degré de concentration de la liqueur. Le chrome s'est dissous et le fer a été éliminé sous forme de sesquioxyde. Il est bon d'employer un alliage ferro-chrome d'au moins 50 $^0/_0$ de chrome, sinon le fer et le chrome seraient oxydés simultanément sans production de chromate. La force électromotrice doit être de 1 volt 1/2; l'énergie dépensée par kilogramme de bichromate de soude cristallisé est de 2 kilowatts par heure.

Procédé de préparation d'un produit destiné à faire disparaître la buée des vitres, par Pein, rep. par Matray. — (Br. 275323. — 24 février 1898. — 6 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant électrique à travers des électrodes de cuivre baignant dans l'eau oxygénée. On obtient un liquide gris vert, de consistance huileuse. On le mélange avec de la glycérine, enfin, on ajoute une certaine quantité d'huile de sésame, on peut encore ajouter de la paraffine et, enfin, du chlorure de calcium.

Récupération des gaz nitreux dans la préparation de l'acide sulfurique, par Biscons et Isidore, à Toulouse. — (Br. 275397. — 2 mars 1898. — 9 juin 1898.)

Objet du brevet. — Introduction d'un courant d'air dans les canaux de sortie des gaz, au cas où le ventilateur serait adapté à la tour de Gay-Lussac ou aux divers systèmes de colonnes ou de touries dénitrantes au sortir des chambres.

Perfectionnement dans la fabrication des composés d'éthylène et d'acétylène, par Société dite the alcohol syndicate limited, rep. par Chassevent. — (Br. 275407. — 28 février 1898. — 9 juin 1898.)

Objet du brevet.— Transformation de l'acétylène en acétylure de cuivre, puis de ce dernier en éthylène par l'hydrogène naissant, produit par le zinc métallique ou autre en présence d'un hydrate alcalino-terreux ou alcalin.

Nouveau (?) procédé de production de l'acide carbonique, par Gay et Vivier, à Lyon. — (Br. 275433. — 1er mars 1898. — 10 juin 1898.)

Objet du brevet. — Décomposition du carbonate de chaux par la chaleur.

Procédé de fabrication de dérivés sulfurés de la purine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 275454. - 1er mars 1898. — 10 juin 1898.)

Objet du brevet. — Les purines halogénées peuvent réagir sur les sulfhydrates alcalins en donnant des purines sulfurées ou thiopurines. Deux formules tautomères peuvent être données de ces thiopurines.

Or, la plus vraisemblable doit être la première, car certains dérivés sulfurés de systèmes cycliques analogues renferment, ainsi que cela a été démontré, le groupe mercaptan et parce que, lors de la méthylation par voie humide, le radical alcoylé ne se porte pas sur l'azote comme pour l'oxypurine, mais dans le groupe mercaptan.

Description. — *Exemple* : On agite 5 parties de méthyl-dichloropurine avec 60 parties en volume d'une liqueur normale de sulfhydrate de potassium préparée en saturant par de l'hydrogène sulfuré une solution normale de potasse caustique. Il y a un violent dégagement de gaz; puis, au bout de dix à quinze minutes, la solution devient limpide, ce qui indique la fin de la réaction. En sursaturant cette solution jaune et limpide par de l'acide chlorhydrique, la méthylthiopurine se précipite à l'état incolore, on laisse refroidir, puis on filtre et on lave à l'eau. Pour purifier, dissoudre dans 800 parties d'alcool bouillant, puis évaporer cette solution dans le vide à 30° environ, de façon à la réduire au quart de son volume, et on refroidit fortement. On obtient ainsi une cristallisation en fines aiguilles faiblement jaunâtres qui sont, en majeure partie, agglomérées en boules. La méthyl (7)-thio (6)-chloro (2)-purine ne possède pas de point de fusion. A 250°, elle commence à se colorer en brun et se décompose à une température plus élevée. Moins soluble dans l'eau que dans l'alcool, très difficilement soluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme, elle se dissout dans les alcalis dilués; les alcalis concentrés précipitent les correspondants de ces solutions. Le sel ammoniacal donne, par le nitrate d'argent, un précipité gélatineux. Avec l'acide nitrique à 1,4 de densité à la température ordinaire, il y a formation d'une coloration brune passagère. Diluée dans l'eau, la liqueur précipite de petits cristaux brillants. Avec l'acide iodhydrique fumant à 1,96, la thiochloropurine méthylée est réduite, perd son chlore et donne des prismes incolores fusibles à 306°-307° qui, par méthylation, donnent la méthyl (7)-méthyl-thiochloropurine $C^7H^8Az^4O$ sous forme d'aiguilles incolores, flexibles, fusibles à 207°-208°.

Si on chauffe la dichloro (2 : 6)-purine avec 24 parties en volume d'une solution normale de sulfhydrate de potassium en tube scellé à 100° C., elle échange les deux atomes de chlore contre des groupes

mercaptan. Après 3 heures de chauffe, la réaction est terminée. On précipite par un acide, on transforme en sel barytique, puis on purifie.

La dithiopurine ne possède pas de point de fusion, elle se colore à 300°C. Elle cristallise en fines aiguilles.

Procédé de production de compositions imperméables et élastiques remplaçant le liège, le caoutchouc, etc., par PAINTER, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 275488. — 1[er] mars 1898. — 10 juin 1898.)

Objet du brevet. — Produit composé de liège, de gluten et de glycérine.

Description. — Liège, 30 %; glycérine, 5 %; gluten humide ou sec, 5 %, soumettre pendant sept jours environ à une température de 100° C.

Procédé de préparation des cyanures et autres composés cyanogènes, par CHIPMANN, à Johannesburg (Transvaal), rep. par MAULVAULT. — (Br. 275570. — 4 mars 1898. — 13 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ordinaire avec carbone, carbonate et oxyde alcalins ou alcalino-terreux.

Description. — On chauffe en présence d'azote et d'azote sulfureux. Si on prépare le cyanure de baryum, après la réaction on dissout et on fait passer dans la solution un courant d'azote et d'acide carbonique.

Procédé de fabrication de l'ivoire artificiel, par HOMAN, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 275586. — 4 mars 1898. — 16 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre des os broyés mélangés à de la colle et du phosphate de chaux à une pression de 300 à 1000 atmosphères.

Nouvelle masse filtrante dénommée « Masse filtrante Lozé Hausser », par LOZÉ, Fair-Lawn House, Bankfield Road à Liverpool (Angleterre), rep. par WINTER. — (Br. 275662. — 7 mars 1898. — 17 juin 1898.)

Objet du brevet. — Farine fossile calcinée à 800-1000°, puis lavée à l'eau, à l'eau acidulée et encore à l'eau.

Perfectionnement dans la production de sels de terres alcalines et métalliques de l'ichthyol, par SOCIÉTÉ ICHTHYOLGESELLSCHAFT, CORDES, HERMANN et Cie, rep. par BLÉTRY. — (Br. 275475. — 1[er] mars 1898. — 10 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des sels par neutralisation des acides sulfoniques de l'ichthyol, à enlever le mauvais goût par l'alcool et à chauffer à 130°-140° C.

Procédé de préparation d'albumine du sang, par SOCIÉTÉ NAHRUNGSMITTEL GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTE HAFTUNG, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 275860. — 11 mars 1898. — 22 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'albumine du sang avec les organes animaux par dissolution du sang.

Description. — Mélanger 20 litres de sang frais avec 100 litres d'eau. On chauffe le mélange jusqu'à ce que l'action catalytique du pigment colorant cesse, soit 69°-70° C. On reconnaît qu'il en est ainsi à la couleur qui devient rouge sale et on laisse refroidir à 50° C. On ajoute alors de l'eau oxygénée en quantité telle que pour un litre de sang on ait 3 volumes d'oxygène dégagé. On chauffe jusqu'à évaporisation. L'albumine se dépose presque complètement. On sépare le reste par l'acide acétique, on lave, presse et lave à l'alcool, pour déshydrater.

Préparation d'amidophénols et naphtols par les agents réducteurs en milieu sulfurique concentré, par VIDAL, rep. par THIRION. — (Br. 275862. — 12 mars 1898. — 23 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les nitrohydrocarbures, dans lesquels la position para est libre par rapport au nitrogroupe, par les réducteurs en solution sulfurique concentrée.

Description. — *Exemple* : Dinitrobenzène 1 : 3, 10 kilogrammes ; acide sulfurique à 66° B., 60 kilogrammes ; zinc, 10 kilogrammes.

Préparation d'amidophénols en milieu oxydant et sulfurique très concentré, par VIDAL, rep. par THIRION. — (Br. 275863. — 12 mars 1898. — 22 juin 1898.)

Objet du brevet. — Indiqué par le titre.

Description. — *Exemple* : 85 kilogrammes d'acide parasulfanilique, 70 kilogrammes de bioxyde de manganèse, 350 kilogrammes d'acide sulfurique à 65° B. Chauffer à environ 60°. Laisser la réaction se terminer sans chauffer.

Procédé de fabrication d'acide sulfurique anhydre, par SOCIÉTÉ COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 275927. — 14 mars 1898. — 23 juin 1898.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à transmettre la chaleur qui se produit par la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène aux gaz entrants, afin d'y produire la température nécessaire à la réaction.

Carbonate amorphe de chaux, procédé et appareil pour l'obtenir et pour obtenir du sulfate de chaux, par SOCIÉTÉ ALBA CHEMICAL C°, rep. par FAYOLLET. — (Br. 276174. — 22 mars 1898. — 30 juin 1898.)

Objet du brevet. — Carbonate de chaux obtenu par blutage et lavage du résidu obtenu dans la préparation de la soude à la chaux, et transformation en sulfate par l'acide sulfurique. Très bon pour charger le papier.

Fabrication de l'oxyde ou hydrate d'aluminium au moyen des minerais d'alun, par FONTAINE, rep. par AMBRON. — (Br. 276180. — 3 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Calcination à une température ne dépassant pas 500° des minerais d'alun pour obtenir de l'alumine, de l'acide sulfurique et du sulfate de potassium.

Perfectionnement dans la production des composés chimiques à l'aide d'une certaine huile, ou de résine, ou de leurs composés acides gras et dans l'emploi de ces composés dans la fabrication des huiles siccatives, vernis, émaux, laques, compositions antiseptiques, par Société The commercial Ozone Syndicate Limited, rep. par Thirion. — (Br. 276202. — 22 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'huile d'*Eleoccoca vernica*, ou *cordata*, appelé aussi *Aleurites cordata* (Euphorbiacées), appelé en Chine *Tong Yeou*, au Japon *Abura Giri* ou *Yana Giri*. Cette huile se nomme en japonais *Doucouasi* et dans le commerce, huile de *Tung*. Transformation en sels de plomb et de manganèse.

Métal dénommé « Or chimique », par Escude, 82, rue de République, à Marseille. — (Br. 276255. 26 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Composé de cuivre rouge, oxyde de zinc, azotate de baryte cristallisé, azotate de zinc, minium, sulfophénate de zinc.

Préparation des aldéhydes aromatiques, par Société des usines du Rhône. — (Br. 276258. — 24 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Oxydation directe du groupe CH^3 des hydrocarbures aromatiques par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Description. — *Exemple* : Toluène, 300 kilogrammes ; acide sulfurique à 65 %, 700 ; ajouter, en agitant fortement, peu à peu 90 kilogrammes de bioxyde de manganèse précipité en poudre fine et maintenir vers 400° C. Distiller après réaction le toluène et la benzaldéhyde, puis séparer les deux produits par les moyens connus.

Procédé de fabrication des xanthines alcoylées en partant des acides uriques alcoylés, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 276278. — 24 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — On ne peut arriver à produire des dérivés chlorés de la xanthine qu'en employant des acides uriques alcoylés renfermant deux groupes alcooliques dans l'anneau de l'alloxane et dont le schéma est le suivant :

```
(1) RAz ——— CO (6)
     |        |
 (2) OC   (5) C — AzH (7)
     |        ||        \
     |        ||         CO (8)
     |        ||        /
(3) RAz — (4) C — AzH (9)
```

Cependant, l'acide urique alcoylé 3 : 7, acide S, peut être transformé en chloroxanthine au moyen de l'oxychlorure de phosphore, et de plus, l'observation démontre que pour la fabrication des xanthines tirées des acides uriques alcoylés, il est sans importance que les atomes d'azote 1 : et 3 : de l'anneau de l'alloxane de l'acide urique soient ou non alcoylés et que ce n'est que l'azote (9) qui joue un rôle important dans la formation de xanthines ; seul, l'emploi de l'oxychlorure de phosphore est essentiel. Si on a recours à l'action commune de l'oxychlorure et du pentachlorure (*Fischer*, *Ber.*, 28, p. 2436) sur l'acide 3 : 7 diméthylé, il ne se forme que de la chloropurine.

```
      AzH —— CO      CH³              Az ═══ CCl     CH³
     /        |      /               /        |      /
  CO<         C —— Az          =  CO<         C —— Az
     \        ||      \CO            \        ||      \CO
      AzCH³ — C — AzH/                AzCH³ — C — AzH/
```

Si on emploie l'oxychlorure de phosphore, on obtient la chlorothéobromine :

```
      AzH —— CO      CH³              AzH —— CO      CH³
     /        |      /               /        |      /
  CO<         C —— Az          =  CO<         C —— Az
     \        ||      \CO            \        ||      \CCl
      AzCH³ — C — AzH/                AzCH³ — C — AzH/
```

Cette chlorothéobromine peut être transformée en chlorocaféine.

Description. — *Exemple : Préparation de la méthyl* (3) *dioxy* (2 : 6) *chloro* (8)*-purine ou méthyl* (3)*-chloroxanthine en partant de l'acide méthyl* (3)*-urique.* — Chauffer 3 à 4 heures à 130-140° en remuant constamment 1 partie d'acide méthyl (3) urique anhydre avec 6 parties d'oxychlorure de phosphore, éliminer l'excès de chlorure de phosphore par distillation dans le vide, faire bouillir avec vingt fois son poids d'alcool, maintenir à l'ébullition la liqueur qui s'est troublée pendant 2 à 3 heures dans un appareil à reflux ; on obtient ainsi la méthylchloroxanthine. Elle est soluble dans 250 parties d'eau bouillante et cristallise en aiguilles compactes difficilement solubles dans l'alcool bouillant, l'acétone, l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, facilement dans les alcalis dilués. Elle ne fond pas nettement à 320°, elle se décompose à 345°.

Préparation de la méthyl (7) *dioxy* (2 : 6) *chloro* (8) *purine* ou *hétéroxanthine en partant de l'acide monométhyl* (7) *urique.* — Chauffer pendant 15 heures dans un appareil à reflux 1 partie d'acide méthyl (7) urique avec 10 parties en volume d'oxychlorure de phosphore. On prépare la chlorothéobromine ou diméthyl (3 : 7)-dioxy (2 : 6)-chloro (8)-purine en faisant bouillir 1 partie d'acide diméthylurique (3 : 7) avec 5 parties en volume d'oxychlorure de phosphore jusqu'à solution limpide (environ 20 heures). Ce corps fond à 292°-293°. La méthyle-(3)-chloroxanthine peut être méthylée en chauffant 2 à 3 heures avec 5,4 parties en volume de liqueur double normale de potasse et 1/2 partie d'iodure de méthyle sous pression et en agitant. On peut partir de la méthyl (7) chloroxanthine et on obtient la chlorocaféine.

La chlorothéobromine se prépare avec la méthyl (3) chloroxanthine en chauffant à 140°-150°, en autoclave 5 à 6 heures, 6 parties de chloroxanthine, 18 parties d'une solution double normale de potasse dans 30 parties d'eau et 72 parties de méthylsulfate de potassium. En réduisant par l'acide iodhydrique les dérivés chlorés, on obtient la xanthine. Pour avoir la théobromine, on méthyle la méthyl (3) xanthine : 7 parties de méthylxanthine, 26 parties de potasse double normale, 50 parties d'eau, 8 parties d'iodure de méthyle sont chauffées à 80° pendant 3 heures. En ajoutant une quantité double d'iodure de méthyle, on obtient la caféine.

Perfectionnement dans les encres à marquer, par GRAWITZ, 62, boulevard Gambetta, à Nogent-sur-Marne (Seine). — (Br. 276397. — 28 mars 1898. — 8 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Pour qu'un mélange d'aniline et de chlorate, propre à développer du noir par aérage et séchage, puisse se conserver, il faut que le mélange contienne au moins 20 % d'aniline à l'état libre en plus de celle qui est à l'état de sel minéral.

Description. — *Exemple* : Chlorhydrate d'aniline cristallisé, 1 350 parties ; huile d'aniline, 200 centimètres cubes ; eau chaude, 5 litres. D'autre part, chlorate de sodium, 400 parties ; eau bouillante, 3 litres. On mélange, et après refroidissement, on ajoute du sulfure de cuivre provenant de la précipitation de 250 parties de sulfate de cuivre par le sulfure d'ammonium en excès, lavé et égoutté. On peut remplacer le sulfure de cuivre par du peroxyde de fer, de l'oxyde de cuivre ou tout autre composé insoluble. On peut ajouter du sulfocyanure de sodium ou autre sulfocyanure soluble dissous dans 200 centimètres cubes d'eau. On peut employer les prussiates.

Nouvel enduit, pâte, colle, imperméabilisateur, isolant, inattaquable aux acides minéraux, aux graisses et servant de vernis hydrofuge, par BUSSY et PHILIPPE, rep. par FREYDIER DUBREUL. — (Br. 276430. — 2 avril 1898. — 8 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Celluloïde additionné d'huile.

Procédé d'obtention de l'alun et du sulfate de fer par un nouveau mode de traitement des lignites et schistes pyriteux, par GESCHWIND, à Onnaing (Nord). — (Br. 276483. — 1er avril 1898. — 11 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières, à la fin de l'oxydation et encore chaudes, par de l'acide sulfurique étendu, puis à faire un lessivage méthodique, spécialement dans un appareil analogue aux appareils de diffusion ; à opérer la cristallisation de l'alun dans la liqueur en mouvement, à laver la masse cristalline avec de l'eau d'alun, essorer et claircer, puis à faire subir, pendant 12 heures, une macération dans de l'eau d'alun épuisée, après laquelle un deuxième essorage permet d'obtenir un alun exempt de fer ; à dissoudre à la vapeur, filtrer et couler dans des baquets pour cristalliser.

Procédé de fabrication d'un asphalte artificiel dit « Technolithe », par SOCIÉTÉ DITE STRASSENBAU GESELLSCHAFT, ZŒLLER, WOLFERS et DRŒGE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 276608. — 2 avril 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'asphalte artificiel au moyen de résidus de goudron du pétrole ou de la résine avec addition de soufre et d'un oxydant, en chauffant convenablement, puis en additionnant de matières de remplissage.

Nouveau produit servant à tremper tous les outils tranchants, par MORIN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 276610. — 2 avril 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Mélange pour trempe, composé d'alun, d'acide arsénieux, de carbonate de soude, de sel de nitre, de sel ammoniac et de suif.

Description. — Suif de bœuf, 1 kilogramme ; alun, 30 grammes ; arsenic, 20 ; carbonate de soude, 25 ; sel de nitre, 25 ; sel ammoniac, 10.

Procédé de fabrication du carbure de calcium, par SOCIÉTÉ ETOTHÈNE GAZ Co LIMITED, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 277054. — 16 avril 1898. — 28 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer dans des moules les matières destinées à la fabrication du carbure.

Description. — Mélanger 36 parties en poids environ de chaux, 30 parties de goudron avec 2 % de mélasse ou de sucre et d'eau ; on peut ajouter à peu près 10 % de houille. On fait une pâte que l'on place dans des moules réfractaires dans lesquels pénètrent les électrodes en charbon. Au milieu des moules est placé un large disque ou diaphragme en charbon que touchent les pointes des électrodes.

Production directe du sulfate de cuivre aux dépens du cuivre métallique plus ou moins oxydé, par SOREL, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 277139. — 19 avril 1898. — 1er août 1898.)

Objet du brevet. — Attaque du cuivre par l'acide sulfurique étendu chaud, additionné d'un acide ou d'un sel d'un acide organique tel que l'acide tartrique, citrique ou oxalique, etc.

Procédé d'extraction des plantes marines de la gélatine dite « Alguose » et de la cellulose en vue de leur emploi dans l'alimentation et l'industrie, par LAUREAU, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 277140. — 19 avril 1898. — 1er août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le goémon par une solution alcaline.

Description. — On traite le goémon, par l'eau de chaux ou le chlorure de chaux et 5 à 10 % de chaux pendant une demi-heure à une heure. On lessive le goémon, puis on traite par une solution alcaline à 15 ou 20 % de carbonate de sodium, à chaud ou avec une solution alcaline à 20 ou 25 % à froid pour les feuilles et à 30-35 % pour les tiges. On peut supprimer les alcalis et opérer sous vapeur à 3 à 4 atmosphères de pression.

Procédé de conservation du goémon en vue de l'extraction de l'iode et du produit gélatineux appelé « Fucose » servant à l'imperméabilisation du papier, des tissus, du bois, du cuir, etc., préparés à cet effet, par Laureau, rep. par de Mestral. — (Br. 277141. — 19 avril 1898. — 1er août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le goémon soit par un acide ou de l'huile, puis à le traiter par de l'acide sulfurique.

Description. — Verser sur le goémon une solution faite avec 20 % d'acide ou d'huile lourde de gaz et d'eau (1 kilogramme d'huile et 20 à 30 kilogrammes d'eau).

Pour retirer la fucose on traite le goémon soit par 5 à 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 50° pour 100 kilogrammes de goémon et 195 à 190 d'eau, pendant 15 à 30 minutes, soit par 20 à 30 kilogrammes d'acide 160 à 180 d'eau pendant le même temps, et un mois d'action avant rinçage.

Procédé de fabrication des sulfures métalliques, par Richards et Rœpper, rep. par de Mertral. — (Br. 277404. — 26 avril 1898. — 11 août 1898.)

Objet du brevet. — Electrolyse d'une solution d'hyposulfite au moyen d'un courant dont l'anode est faite avec le métal dont on veut préparer le sulfure, la cathode étant quelconque. On opère suivant les cas à chaud ou à froid.

Perfectionnement dans la fabrication des produits chimiques, par Richards et Rœpper, rep. par de Mestral. — (Br. 277405. — 26 avril 1898. — 11 août 1898.)

Objet du brevet. — Emploi des courants alternatifs. Ce procédé peut s'appliquer au brevet ci-dessus (277404).

Procédé de fabrication de l'acide indoxylcarbonique, par Compagnie parisienne de corleurs d'aniline, rep. par Armemgaud. jeune. — (Br. 277433. — 26 avril 1898. — 12 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le sodium sur les éthers de l'acide phénylglycine o-carbonique.

Description. — *Exemple* : 25 parties d'éther diéthylphénylglycine o-carbonique (point de fusion 72°-73° C.) ; benzène bouillant, 100 parties ; sodium granulé, 2,5 p., quelques gouttes d'alcool amorçant la réaction. Quand cette dernière est terminée, traiter par un acide dilué et séparer l'éther du benzène par distillation.

Nouveau procédé de production d'acide carbonique pur, par Elworthy, ingénieur chimiste, Peel Terrace, n° 2, Havre des Pas, à Jersey. — (Br. 277481. — 28 avril 1898. — 13 août 1898.)

Objet du brevet. — Oxydation de l'oxyde de carbone obtenu par la réduction des gaz, combustion du charbon ou autres matières carbonées, par leur passage sur des corps chauds réducteurs, au moyen de l'oxygène ou des oxydes métalliques.

Procédé pour la fabrication de silicates alcalins fixes solubles, par Henkel fabricant, à Düsseldorf, rep. par Chassevent. — (Br. 277490. — 28 avril 1898. — 16 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que le silicate frais est intimement mélangé à de l'eau en petite quantité 1/6 environ, puis chauffé un court espace de temps. Ou bien on emploie une solution chaude concentrée de silicate qu'on mélange au silicate alcalin pulvérisé.

Perfectionnement à la fabrication électrolytique de la soude, du chlore et de leurs dérivés, par Meyrueis, rep. par Good. — (Br. 277503. — 29 avril 1898. — 16 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer une anode attaquable par le chlore et constituée en partie par du métal ou minerai concassé, en partie par du charbon. Au pôle positif, on introduit de l'acide chlorhydrique pour maintenir acide l'électrolyte.

Procédé de fabrication d'une substance pareille au caoutchouc, par Deborde, à Berlin, rep. par Mennons et Thierry. — (Br. 277658. — 5 mai 1898. — 23 août 1898.)

Objet du brevet. — Addition de dérivés de l'ichthyol, spécialement d'acide ichthyolsulfonique ou son sel d'ammonium à un mélange de colle et de gélatine.

Préparation d'oxyhydroquinones, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 277771. — 9 mai 1898. — 26 août 1898.)

Objet du brevet. — Action d'anhydride acétique sur les quinones en présence d'acide sulfurique concentré.

Description. — Introduire 15 kilogrammes de benzoquinone dans un mélange de 40 à 50 kilogrammes d'anhydride acétique et d'acide acétique et 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré sans dépasser 40° à 50°C. Il se fait un triacétate. La réaction est terminée quand la chaleur dégagée a cessé. On traite par l'eau, le triacétate se sépare. On le fait cristalliser. Il fond à 96°5-97°. On le saponifie par l'acide chlorhydrique. On a ainsi l'oxyhydroquinone. On peut remplacer la benzoquinone par la naphtoquinone.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. GERBER, THABUIS et WAHL

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN OCTOBRE, NOVEMBRE ET DÉCEMBRE 1898.

Analysés par M. GERBER

Procédé de mercérisage des fibres végétales en état de tension. Addition au brevet, n° 85564. THOMAS et PREVOST à Krefeld. — (Br. allemand, 97664 du 4 septembre 1895.)

Modification au procédé, décrit dans le brevet allemand n° 85564 et dans la patente anglaise n° 4452 de 1890, pour le mercérisage du coton sous tension, consistant à appliquer à cette opération des moyens et appareils plus puissants que ceux employés jusqu'ici dans la teinture en écheveaux ou en pièces, pour contrebalancer le retrait dû à l'action de la soude caustique sur la fibre végétale. En opérant avec des textiles à longue soie fortement tordus, et maintenant durant l'opération une tension telle que la fibre ou le tissu non seulement conserve presque sa longueur initiale, mais même qu'il puisse être allongé au-delà de cette longueur, on obtient, en raison des modifications de structure de la fibre, un éclat soyeux durable.

Procédé de préparation d'acide m-amidobenzaldéhyd-o-sulfonique. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, Paris. — (Br. allemand 99223, du 4 juillet 1897.)

On fait agir un sulfite neutre sur la m-nitrobenzaldéhyde en solution aqueuse ou alcoolique faible. Il ne se forme, dans ces conditions, à côté de l'acide m-amidobenzaldéhyde o-sulfonique, aucun produit précipitable par l'alcali ; circonstance qui différencie nettement ce procédé de celui décrit dans le brevet n° 62950. Dans cet ancien procédé on faisait agir un réducteur sur la solution aqueuse de la combinaison bisulfitique de la m-amidobenzaldéhyde et l'addition d'un alcali à la liqueur réduite donnait lieu à un précipité d'anhydro-m-amidobenzaldéhyde.

Le sel de sodium de l'acide m-amidobenzaldéhyde-o-sulfonique est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il donne avec les réactifs les réactions caractéristiques des aldéhydes. Sa constitution est affirmée par l'ensemble de ses propriétés.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques secondaires au moyen de l'acide β_1-éthylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique. Addition au brevet, n° 95624, FARBWERK MUHLHEIM, anciennement, A. LEONHARDT et Cie à Muhlheim. — (Br. allemand 98842, du 13 mars 1896.)

Au lieu d'employer, comme constituant mitoyen, l'α-naphtylamine, comme il est indiqué dans le brevet principal, on emploie ici une amine benzénique : aniline, o-toluidine ou p-xylidine.

Exemple. — Combinaisons du diazo-azobenzol, du diazo-azotoluol ou de leurs acides sulfoconjugués, du diazodérivé du complexe : acide sulfanilique-azo-p-xylidine avec l'acide β_1-éthylamido-α_3 naphtol-β sulfonique.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques substantives mixtes dérivées de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-α_2 sulfonique. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand 98969, du 31 décembre 1892.)

On prépare un produit intermédiaire en combinant le tétrazodérivé de la dianisidine ou de la tolidine avec 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolmonosulfonique S.

Le produit obtenu est saturé par combinaison avec 1 molécule d'acide p-amidonaphtolmonosulfonique.

Couleurs azoïques dérivées des azoxyamines. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, Paris. — Addition aux brevets n°s 44045 et 54529. — (Br. allemand 98970, du 27 avril 1895.)

Le dérivé diazoté de la p-azoxyaniline est couplé avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H ou l'acide dioxynaphtalinemonosulfonique S.

On a préparé les combinaisons homologues dérivées de la p-azoxy-o-toluidine.

Procédé de préparation de couleurs substantives par condensation de colorants nitrazoïques avec des colorants amido-azoïques. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, Paris. — (Br. allemand 99040, du 25 mai 1897.)

Le procédé consiste essentiellement à condenser en solution alcaline caustique un colorant nitrobenzolazoïque avec un colorant amidobenzolazoïque ou acétylamidobenzoïque.

Les combinaisons suivantes sont citées à titre d'exemple :

Comme composés nitro-azoïques on prendra les colorants obtenus avec :

p-nitraniline et acide naphtoldisulfonique R ;
p-nitraniline et acide α-naphtol α-sulfonique (Piria) ;
p-nitraniline et acide naphtolsulfonique (de Schaeffer) ;

que l'on condensera avec les dérivés amidés ou acétylamidés correspondants. En condensant un ni-

trobenzolazoïque, par exemple le premier cité ci-dessus, avec l'amidobenzol-azoïque de l'un des deux autres complexes on obtiendra des couleurs mixtes.

Procédé pour développer sur la fibre végétale des couleurs « mikado » de nuances jaunes et brunes au moyen de l'acide p-nitrotoluène sulfonique. Albert Liebmann, à Horsforth près Leeds, Angleterre. — (Br. allemand 98910, du 16 juillet 1897.)

On imprime l'acide p-nitrotoluènesulfonique ou un de ses sels avec une lessive de soude ou de potasse caustique et un épaississant. On sèche et vaporise. Il se produit sur fibre des couleurs de la classe des colorants « mikado » jaune, orangé, brun mikado, etc.

On peut aussi imprimer le tissu avec de l'acide p-nitrotoluènesulfonique ou un sel convenablement épaissi et développer la couleur par passage en lessive alcaline concentrée et chaude. Ce dernier procédé se prête à des effets intéressants par impression simultanée du sel d'indigo de Kalle et Cie qui exige également un passage en bain caustique. Il est possible de la sorte d'obtenir des nuances composées, vert bleuté, jaune olive, etc.

Perfectionnement au similisage des fibres végétales par un traitement au moyen de dissolutions de soie dans des lessives caustiques. E. Ungnad à Berlin-Rixdorf. — (Br. allemand, n° 98968, du 20 janvier 1898.)

Les filés ou les tissus, après avoir été imprégnés, par les procédés connus, avec des solutions de soie dans l'alcali caustique, sont traités par le gaz carbonique ou par une solution de bicarbonate de sodium. La soie est précipitée de sa dissolution et se fixe intimement sur la fibre. On sèche la marchandise puis la lave à l'eau tiède. Une partie de la lessive carbonatée obtenue est caustifiée pour servir à préparer de nouvelles dissolutions de soie ; l'autre partie est bicarbonatée par des gaz de combustion et employée pour la précipitation de la soie sur la fibre.

Procédé de préparation de couleurs pour laine au moyen d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_3$ disulfonique. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 99164, du 2 novembre 1893.)

Les diazodérivés des amines aromatiques primaires :

aniline, toluidines, xylidines ;
acide sulfanilique ;
α-naphtylamine, acide naphtionique ;
acide α-naphtylamine disulfonique III ;
amido-azobenzène-acides amidoazobenzènesulfoniques ;
p-nitraniline ;
acet-p-phénylènediamine ;
acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_3$ disulfonique ;

sont couplés avec l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_2\beta_3$ disulfonique en liqueur alcaline. Les colorants obtenus teignent la laine sur bains acides.

Colorants azoïques solides à la lumière et au lavage dérivés de β-dikétones. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99381, du 2 juillet 1897.)

Les β-dikétones visées par le présent brevet représentent ces dérivés de la β-kétonaldéhyde dont l'hydrogène aldéhydique est remplacé par un radical, alcoyle, alphyle, alkyloxy, ou par le groupe anilido, par exemple :

l'éther acétylacétique $CH^3.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5$;
l'acétacétylanilide $CH^3.CO.CH^2.COAzH.C^6H^5$;
l'acétacétyl-o-toluide, l'acétacétyl-p-toluide ;
l'acétylacétone $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$;
la benzoylacétone $C^6H^5.CO.CH^2.CO.CH^3$.

Ces composés sont couplés, soit en solution alcaline, soit à l'état de suspension dans l'eau avec les tétrazodérivés des acides sulfoniques de la série du diamidodiphényle, connue :

acide benzidine-o-monosulfonique ;
acide benzidine-o-disulfonique ;
acide benzidinesulfone-disulfonique ;
acide éthoxybenzidinesulfonique.

Les colorants obtenus sont de nuances jaunes, quelques-uns très verdâtres. Ils sont extrêmement solides à la lumière et au lavage.

Procédé pour teindre et mercériser simultanément le coton. « Farbenfabriken » anciennement F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 99337, du 20 décembre 1896.)

Le procédé est applicable au coton, fils ou tissus, soit sous tension, comme il est indiqué dans le brevet allemand 89564, soit soumis au mercérisage libre. Nous avons observé que dans un bain d'alcali caustique froid à 10 % au moins, certaines couleurs soufrées organiques, comme le cachou de Laval, le verde italiano, le noir Vidal, et autres analogues, montent sur la fibre végétale, en nuances bien plus nourries que dans les bains ordinaires neutres ou légèrement alcalinisés par le sel de soude ou un sulfure alcalin. Ainsi le brun noir Catigène (Katigenschwarzbraun) qui ne donne dans les bains habituels qu'un brun foncé, fournit, sur bain de mercérisage, un noir très nourri. Si l'on maintient la fibre traitée en état de tension, on lui communique en même temps l'éclat soyeux.

Procédé de préparation d'un acide phénylamidonaphtolsulfonique. Levinstein Limited « Crumpsall Vale Chemical Works » à Manchester, — (Br. allemand 99339, du 11 janvier 1896.)

Les brevets nos 79014 et 86070 décrivent la préparation d'acides phénylamidonaphtolsulfoniques par phénylation d'acides amidonaphtolsulfoniques.

Un autre procédé (brevet 80417) consistant à faire agir les alcalis fondants sur les acides phénylamidonaphtalinedisulfoniques conduit également à des acides phénylamidonaphtolsulfoniques.

Enfin l'on sait (brevet 62964) que l'acide γ-dioxynaphtalinemonosulfonique, traité par l'ammoniaque sous pression, donne l'acide γ-amidonaphtolmonosulfonique.

Nous avons trouvé que si l'on chauffe à haute température l'acide γ-dioxynaphtaline monosulfonique avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline au lieu d'ammoniaque, on obtient un acide phénylamidonaphtolsulfonique différent de l'acide γ et identique avec l'un des acides phénylamidosulfoniques décrits dans le brevet n° 79014.

L'acide ainsi obtenu est destiné à la préparation de colorants mono ou poly-azoïques.

Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les composés nitrés aromatiques au moyen du courant électrique. Walther Lœb à Bonn. — (Br. allemand 99312, du 17 janvier 1897.)

Dans le brevet n° 96564 l'auteur a montré que les solutions sulfuriques de nitrodérivés aromatiques en présence d'aldéhydes aromatiques, donnent naissance, sous l'influence du courant, à des produits de condensation de la phénylhydroxylamine et de l'aldéhyde.

Une application électrolytique du même genre a été décrite dans le brevet 87972 : la préparation d'alcool p-anhydrohydroxylaminebenzylique par électrolyse d'une solution de nitrobenzène et d'aldéhyde dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré.

On obtient de nouveaux produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les dérivés de réduction des composés nitrés aromatiques par électrolyse sous une faible densité de courant et à des températures inférieures à 30° C. d'un mélange d'aldéhyde formique et de nitrodérivé aromatique en solution dans l'acide chlorhydrique.

Ceux de ces produits dérivés du nitrobenzène et du m-dinitrobenzène sont destinés à la production de colorants.

Procédé de préparation de colorants poly-azoïques dérivés des acides m-phénylènoxamique ou m-toluylènoxamique. « Farbwerk Friedrichsfeld » Dr Paul Remy à Mannheim. — (Br. allemand 99126, du 4 octobre 1895.)

Les colorants polyazoïques préparés d'après le brevet 86791 perdent facilement, par saponification, le reste oxalique. Ils deviennent ainsi diazotables et peuvent être combinés avec une amine, un phénol, un acide aminesulfonique ou phénolsulfonique, un acide aminecarbonique ou phénolcarbonique. Les constituants spécialement signalés et couverts par le présent brevet pour cet emploi sont :

Phénol, résorcine ;
α et β-naphtol ;
acides $\alpha_1 \alpha_2$ naphtolmonosulfonique ;
» β-naphtoldisulfonique R ;
» β-naphtoldisulfonique G ;
» α et β oxynaphtoïques ;
» salicylique, o-crésotinique ;
l'aniline, ses homologues et leurs acides sulfoconjugués ;
la m-phénylènediamine, la m-crésylènediamine ;
acides m-toluylènediaminesulfonique et naphtionique.

Les colorants complexes ainsi obtenus sont remarquables par leur excessive solidité aux acides et aux alcalis. Ils se fixent facilement sur coton non-mordancé et montent également sur laine, notamment sur la laine chromée en nuances absolument résistantes au foulon.

Procédé de préparation de couleurs azoïques noires sur la fibre par copulation de $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol ou de β_1 β_2 dioxynaphtaline avec les tétrazodérivés des paradiamines. Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 99468, du 9 septembre 1897.)

La combinaison directe du $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol, de la $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline ou de leurs acides sulfoconjugués avec les tétrazodérivés des paradiamines fournit des matières colorantes violettes solubles. Lorsqu'on provoque cette copulation sur la fibre, ce sont des noirs que l'on obtient, noirs solides et nourris. Cette différence dans le produit final tient sans doute à ce que, dans le premier cas, la combinaison s'effectue entre 1 molécule du tétrazodérivé et 2 molécules du composant amidohydroxylé ou dihydroxylé, alors que sur fibre les deux corps s'unissent molécule à molécule.

Pour l'impression, on utilise par exemple une couleur formée d'un épaississant à la gomme adraganthe de chlorhydrate de benzidine et d'acétate de sodium. On imprime sur tissu préalablement imprégné au foulon avec une solution de $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline β_3 sulfonate de sodium, lessive de soude caustique et huile tournante.

L'addition d'acétate de chrome teinte ce noir en verdâtre ; le sulfate de cuivre lui donne des tons roux.

Procédé pour former sur fibre des couleurs du groupe quinonoxime, Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 99486, du 4 juillet 1897.)

On imprègne le tissu avec un mélange de phénol [résorcine α ou β-naphtol, dioxynaphtaline (2-7)] d'un des mordants usuels pour les colorants du groupe quinonoxine — sel de fer, de chrome ou de cobalt — et d'un acide. La couleur est développée par passage dans un bain de nitrite neutre.

Un procédé analogue (publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, année 1884, p. 116), qui utilise les mêmes matières premières, mais développe la coloration en bain de nitrite *acidulé*, n'a pu se maintenir dans la pratique, parce que dans ces conditions le colorant formé coule beaucoup et salit les blancs.

Procédé de préparation d'o et p. amidobenzylidènaniline, de leurs homologues et des acides sulfoniques dérivés. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99542, du 5 novembre 1897.)

Sous l'action des sulfures alcalins, par exemple du sulfure de sodium, les o et p. nitrobenzylanilines du type :

$C^6H^4 \langle {}^{CH^2.\,AzH.\,C^6H^5}_{AzO^2}$ se métamorphosent en bases correspondantes amidobenzylidéniques de la formule la plus simple : $C^6H^4 \langle {}^{CH\,:\,Az.\,C^6H^5}_{AzH^2}$

La molécule a donc à la fois été réduite avec transformation du groupe AzO^2 en AzH^2 et oxydée dans la chaîne où — $CH^2.AzH$ — s'est transformé en — $CH : Az.$ — Cette réaction peut se formuler :

$$2\,(AzO^2.\,C^6H^4.\,CH^2.\,AzH.\,C^6H^5) + Na^2S = 2\,(AzH^2.\,C^6H^4.\,CH : Az.\,C^6H^5) + Na^2SO^4.$$

Elle s'effectue en liqueur aqueuse ; le rendement est meilleur lorsqu'on emploie une solution de sulfure de sodium avec excès de soufre.

En opérant de la même manière avec les acides nitrobenzylsulfoniques ou leurs sels de la formule la plus simple :

$C^6H^4 \langle {}^{CH\,:\,Az.\,C^6H^4.SO^3H}_{AzO^2}$ on obtient, en vertu du même jeu de réactions les acides amidobenzylidénanilinesulfoniques du type : $C^6H^4 \langle {}^{CH\,:\,Az.\,C^6H^4.\,SO^3H}_{AzH^2}$

Les amidobenzylidènanilines ou leurs acides sulfoniques se transforment, comme l'on sait, sous l'action des acides dilués, en amidobenzaldéhydes correspondants avec régénération de l'aniline ou de l'acide anilinesulfonique :

$$C^6H^4 \langle {}^{CH\,:\,Az.\,C^6H^3}_{AzH^2} + H^2O = C^6H^4 \langle {}^{COH}_{AzH^2} + C^6H^5.\,AzH^2$$

De là un moyen commode de préparation des amidobenzaldéhydes dont on connaît le grand intérêt dans la technique des colorants.

Couleurs disazoïques secondaires dérivées de l'acide β_1 éthylamido α_3 naphtol β_4 monosulfonique. Addition aux brevets, nos 95624 et 98842. Farbwerk Muhlheim, anciennement Leonhardt et Cie, à Muhlheim. — (Br. allemand 99501, du 13 mars 1896.)

Dans la préparation des complexes azoïques décrits dans le brevet n° 95624, on remplace l'α-naphtylamine par l'acide α-naphtylamine β_3 ou β_4 monosulfonique.

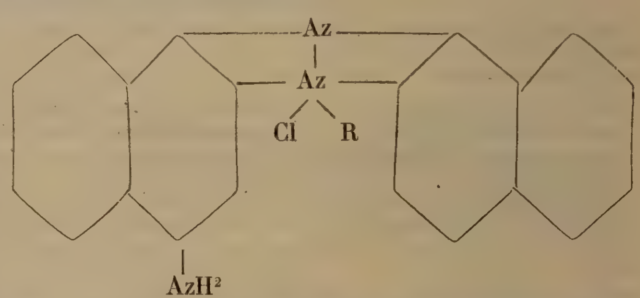
Exemple : Le composé intermédiaire amidoazoïque obtenu avec l'acide naphtionique diazoté et l'acide de Clève est diazoté et couplé avec l'acide éthylamidonaphtolsulfonique en solution alcaline. On déplace le colorant par le sel en liqueur chaude. Il teint le coton sans mordants en nuances violettes.

Procédé de préparation d'une couleur rouge basique dérivée du naphtazonium. Farbwerk Griesheim s/M, Nœtzel, Istel et Co, à Griesheim. — (Br. allemand 99545, du 18 février 1898.)

Lorsqu'on soumet à la réaction l'α_1 naphtalinazoalcoyl-β_1 naphtylamine :

Az = Az
H
Az
R

on obtient un mélange d'α_1 amido β_1 alcoylamidonaphtaline et d'α naphtylamine. Ce mélange fournit par oxydation des matières colorantes de la formule générale :



Celles-ci teignent la laine, la soie et le coton mordancé au tannin en nuances rouges écarlates. Nous les dénommons couleurs de naphtazonium.

Procédé de préparation de couleurs safraninazoïques solubles à l'eau. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99574, du 17 septembre 1897.)

Les nouvelles matières colorantes s'obtiennent en faisant agir les diazodérivés des safranines dialcoylées asymétriquement sur la β-naphtylamine, en milieu acide (acide minéral). Ce sont des colorants bleus et bleus-verts, en poudres à éclat bronzé, aisément solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. La nuance de ces solutions vire du bleu au violet par addition d'alcalis.

Si l'on traite à une douce chaleur les solutions aqueuses par la poudre de zinc, leur nuance passe au violet, au violet rouge, puis la liqueur pâlit et finalement se décolore. L'acide sulfurique concentré dissout ces colorants safraninazoïques en jaune verdâtre.

Exemple de préparation : On prépare une dissolution avec :

Diéthylphénosafranine	8	kilogrammes.
Eau	500	»
Acide chlorhydrique à 33 %	8	»

On diazote avec :

Nitrite de sodium.	1,400 kilogramme

La solution diazoïque bleue ainsi formée est envoyée dans une liqueur de :

β Naphtylamine.	2,800 kilogrammes.
Eau.	250 »
Acide chlorydrique à 33 °/₀.	2,300 »

Après quelques heures de contact, on déplace la matière colorante par le sel. On recueille sur filtre, exprime et sèche.

La couleur obtenue monte sur coton non mordancé en bleu verdâtre. Les nuances sont plus nourries sur coton émétisé.

Voici la liste des safranines dont on a dérivé les azoïques correspondants par le procédé du présent brevet :

as = diméthylphénosafranine,
as = diéthylphénosafranine,
as = diméthyltolusafranine,
as = diéthyltolusafranine,
as = diméthylphénotolusafranine,
as = diéthylphénotolusafranine.

On peut d'ailleurs opérer avec des mélanges de ces diverses safranines.

Couleurs jaunes teignant directement le coton. Farbwerk Muhlheim, anciennement Leonhardt et C°, à Muhlheim s/M. — (Br. allemand, n° 99575, du 6 mars 1897.)

On chauffe, en solution caustique de potasse ou de soude, étendue, de l'acide p. nitrotoluènesulfonique avec un dérivé de la déhydrothiotoluidine, comme :

l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique,
l'acide déhydrothioxylidinesulfonique,
l'acide déhydrothiopseudocumidinesulfonique,
la primuline ou la xylidine-primuline.

Les colorants jaunes ou jaunes-orangés, ainsi obtenus teignent directement le coton non-mordancé.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 99568, du 10 août 1897.)

On fait agir sur un hydrocarbure, un phénoléther ou sur d'autres composés qu'il est possible d'obtenir industriellement par la réaction de Friedel et Crafts, de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique ou un cyanure, en présence de chlorure d'aluminium.

Il se forme probablement un produit d'addition de l'acide chlorhydrique avec l'acide cyanhydrique :

$$\text{Cl. CH : Az.H.}$$

Car c'est le groupe — CH : AzH qui se fixe sur le noyau aromatique en donnant naissance à une aldiminide :

$$\text{R. CH : AzH.}$$

qui, par saponification acide, fournit l'aldéhyde :

$$\text{R. CH : AzH} + H^2O = \text{R. COH} + AzH^3$$

De l'anisol, on obtient par ce procédé l'aldéhyde anisique bouillant à 248° :

$$C^6H^5.OCH^3 + \text{Cl. CH : AzH} = HCl + C^6H^4\begin{cases}\text{O.CH}^3\ (1)\\ \text{CH : AzH}\ (4)\end{cases}$$

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\ \text{CH : AzH}\end{cases} + H^2O = AzH^3 + C^6H^4\begin{cases}OCH^3\ (1)\\ COH\ (4)\end{cases}$$

Avec le toluène, on obtient le p. toluylaldéhyde bouillant à 204°C.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques basiques dérivées des amidobenzylamines. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99127, du 3 seqtembre 1896.)

Les nouveaux colorants s'obtiennent par combinaison du diazodérivé d'une amidobenzylamine avec :

a) un colorant mono-azoïque,
b) une amine aromatique primaire.

On suivra pour leur préparation les indications des brevets 70678 et 82626. Les colorants amido-azoïques qui prennent naissance sont diazotés à nouveau et saturés par un amido ou oxydérivé convenable.

Les combinaisons décrites dans le brevet sont les suivantes :

P-amidobenzylamine (diazo) + m. toluidine	(diazo) + β-naphtol	rouge.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + benzolazorésorcine		jaune brun.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + chrysoïdine		orangé-brun.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + α-naphtylamine	(diazo) + β-naphtol	rouge Corinthe.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + α-naphtylamine	(diazo) + résorcine	brun cuivré.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + amidocrésoléther	(diazo) + β-naphtol	rouge Bordeaux.
P-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + m. toluidine	(diazo) + β-naphtol	rouge franc.
P. amidobenzyldiétylamine (diazo) + α-naphtylamine	(diazo) + métaphénylènediamine	brun rougeâtre.
O. amidobenzyldiéthylamine (diazo) + amidocrésoléther	(diazo) + β-naphtol	rouge Bordeaux.
O-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + m. toluidine	(diazo) + phénylméthypyrazolon	jaune.
O-amidobenzyldiéthylamine (diazo) + α naphtylamine	(diazo) + chrysoïdine	brun.

Ces colorants offrent un certain intérêt en ce qu'ils montent aussi bien sur laine que sur coton et dans les mêmes bains en sorte qu'ils se prêtent tout particulièrement à la teinture des tissus laine et coton.

Procédé de préparation de poly-oxy-anthraquinones contenant du brome et des éthers sulfuriques dérivés. Addition aux brevets 60855 et 97674. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 99314, du 25 septembre 1897.)

On a décrit dans le brevet n° 60855 et dans une série de brevets additionnels, la préparation d'éthers sulfuriques des poly-oxyanthraquinones par traitement des oxy-anthraquinones au moyen de l'acide sulfurique fumant riche en anhydride.

En ajoutant à l'acide sulfurique employé une certaine proportion de brome, la réaction marche plus rapidement qu'avec l'acide sulfurique seul. Les éthers sulfuriques obtenus contiennent du brome. En les saponifiant par ébullition avec une lessive alcaline caustique ou avec un acide étendu, ou encore par l'action de l'acide sulfurique à 60°Bé, à des températures de 160-180°, on obtient les polyoxyanthraquinones bromées correspondantes.

Celles-ci teignent la laine chromée en nuances généralement bleues assez pures. Le produit obtenu par ce moyen, en partant de l'alizarine, se distingue du bordeaux d'alizarine bromé du brevet n° 81965, par la nuance plus bleutée qu'il communique à la laine chromée.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques du phénylnaphtophénazonium et de ses homologues, au moyen de l'acide β-naphtoquinone (6) sulfonique. Fritz Kehrmann, à Genève. (Br. allemand 99609, du 29 décembre 1897.)

On sait que la β-naphtoquinone et ses acides (4) sulfoniques réagissent avec les orthodiamines alcoylées ou alphylées, notamment avec la phényl-o-phénylènediamine, pour donner par condensation des dérivés azoniums (1).

Avec la β-naphtoquinone, on obtient surtout les sels du phénylisonaphtophénazonium. Avec l'acide β-naphtoquinone (4) sulfonique, il se forme un mélange composé pour 2/3 d'acide phénylnaphtophénazonium (4) sulfonique et pour l'autre tiers d'acide phénylisonaphtophénazonium (4) sulfonique. Il est difficile de séparer ces composés qui ne se forment d'ailleurs pas quantitativement dans la réaction ; celle-ci ne peut par suite avoir d'application industrielle.

J'ai trouvé que la réaction de l'acide β-naphtoquinone (6) sulfonique sur les orthodiamines ou leurs dérivés alcoylés, alphylés. sulfoniques, marche au contraire très nettement.

Avec la phényl-o-phénylènediamine par exemple, on n'obtient que des traces du dérivé iso et le produit principal est un acide sulfoconjugué du phénylnaphtophénazonium.

Avec l'acide o-amidodiphénylaminesulfonique et l'acide o-amidophényl-p-tolylaminesulfonique, il se forme uniquement, et par une réaction presque quantitative des acides disulfoniques du phénylnaphtophénazonium ou du p tolylnaphtophénazonium.

Le procédé général de préparation consiste à verser une solution alcoolique étendue ou une émulsion dans l'acide acétique de l'alcoyl-o-diamine (ou analogue) éventuellement en présence d'un acide minéral, dans la solution aqueuse refroidie de l'acide β-naphtoquinone (6) sulfonique ou d'un de ses sels. Ces nouvelles combinaisons se prêtent à la préparation de matières colorantes.

Procédé de préparation de α_1 α_3 chlornitronaphtaline et de α_1 α_4 chlornitronaphtaline au moyen de l'α nitronaphtaline. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 99758, du 3 novembre 1897.)

On n'a pas réussi jusqu'ici à produire des chlornitronaphtalines en chlorant directement l'α nitronaphtaline.

C'est ainsi qu'Atterberg (2) qui a tenté cette réaction n'a obtenu qu'un produit d'addition chloré, qui, sous l'action de la chaleur se transforme, en se décomposant partiellement, en un mélange com-

(1) Voir *Berichte d. d Chem. Ges.* 29, p. 2072 et 30 p. 2629.
(2) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, 9, p. 316 et 926.

plexe, d'où l'auteur a isolé de la mono, de la di et de la trichlornaphtaline, mais pas de chlornitronaphtaline.

Nous avons trouvé que le chlore se fixe directement sur l'α-nitronaphtaline lorsqu'on applique la technique décrite par Scheufelen pour la bromuration de ce produit, c'est-à-dire en opérant à des températures inférieures à 100°, en présence d'un agent de chloruration comme le perchlorure de fer. Le produit de la réaction contient principalement l'α_1 α_3 chlornitronaphtaline connue, fondant à 111° et une autre chlornitronaphtaline α_1 α_4 jusqu'ici non obtenue. Les deux isomères peuvent être séparés en mettant à profit les différences de leur point de fusion ou de leur solubilité dans divers véhicules, par exemple l'alcool ou le xylène.

L'α_1 α_4 chlornitronaphtaline fond à 94° et cristallise de sa solution alcoolique en fines aiguilles blanches.

Procédé de préparation de l'acide β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique. Actien Geeellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 99759, du 12 novembre 1897.)

La sulfoconjugaison de la β-oxy α-naphtoquinone réussit au moyen de l'acide sulfurique fumant, dans les conditions suivantes :

On porte peu à peu dans 250 kilogrammes d'acide fumant à 25 % d'anhydride, 50 kilogrammes de β-oxy-α-naphtoquinone. La températore du mélange doit être maintenue entre 15 et 20°C. On l'abandonne à lui-même, à cette dernière température, pendant deux heures. La réaction est alors complète ; on verse la liqueur sur de la glace et ajoute une solution de sel marin qui précipite un sel sodique de l'acide β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique.

Ce sel, recristallisé dans l'eau se présente en feuillets légèrement jaunâtres, aisément solubles dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide. En ajoutant un excès de soude caustique à la solution aqueuse froide, il se sépare des cristaux jaunes de sel sodique. Le nouvel acide sulfonique fournit des matières colorantes par condensation avec des hydrazines ou des orthodiamidodérivés.

Procédé de préparation d'acide dinitrodisulfo-anthraflavique. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99874, du 12 octobre 1897.)

L'acide dinitrosulfo-anthraflavique s'obtient en sulfoconjuguant l'acide anthraflavique et nitrant ensuite l'acide disulfonique formé.

Le mode opératoire est le suivant :

On introduit 10 parties d'acide anthraflavique dans 80 à 100 parties d'acide fumant à 10-20 % d'anhydride. On maintient pendant quelque temps à 100-120°. Après refroidissement, on ajoute, en remuant et en évitant que la température s'élève au-dessus de 30-40°, 2 molécules d'acide nitrique monohydraté. On chauffe pendant quelque temps à 40-60°, puis verse la liqueur dans l'eau, filtre et déplace l'acide par le sel.

L'acide dinitrosulfo-anthraflavique est caractérisé par son sel potassique neutre :

$$C^{14}H^2O^2(OK)^2(SO^3K)^2(AzO^2)^2$$

qui se sépare lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à la solution de l'acide dans de la potasse caustique. Ce sel cristallise en aiguilles rouges.

Lorsqu'on traite la solution alcaline par un acide minéral, c'est le sel de potassium acide :

$$C^{14}H^2O^2(OH)^2(SO^3K)^2(AzO^2)^2$$

qui se sépare. Celui-ci cristallise en aiguilles orangées.

L'acide libre se dissout facilement dans l'eau en brun-jaune, virant au jaune-verdâtre par addition d'alcali. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré à chaud en jaune-vert. Un grand excès d'acide le sépare de sa solution aqueuse.

Le nouvel acide sert de point de départ pour la préparation d'intéressantes couleurs de la série anthracénique.

L'acide disulfo-anthraflavique peut être aisément isolé du produit de l'attaque sulfurique avant nitration ; il est caractérisé par un sel de potassium acide en très beaux cristaux de la formule :

$$C^{14}H^4O^2(OH)^2(SO^3K)^2$$

Procédé de préparation de couleurs disazoïques secondaires au moyen de l'acide périchlornaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique. Leopold Cassella et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand 99227, du 10 novembre 1894.)

Les diazodérivés des amido azoïques obtenus en combinant un acide diazosulfonique ou diazocarbonique avec l'α-naphtylamine sont unis à l'acide périchlornaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique, suivant les procédés usuels de fabrication des azoïques complexes.

Le colorant formé des constituants : acide sulfanilique + α-naphtylamine + acide périchlornaphtol-disulfonique, teint la laine en noir. Le colorant ayant comme premier constituant l'acide β-naphtylamine-γ-disulfonique teint en bleu noir ; celui dérivé de l'acide α-naphtylamine $\alpha_2\beta_3$ disulfonique en noir teinté de bleu ; celui dérivé de l'acide o-toluidinesulfonique, en noir franc ; ceux dérivés de l'acide amidosalicylique et de l'acide amidosulfosalicylique, en noir bleuté.

Lorsqu'on emploie ces deux derniers acides, on suit, pour la préparation des colorants, les règles indiquées dans les brevets 51504 et 60440.

Procédé de préparation d'acide diamido-i-anthraflaviquedisulfonique. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99612, du 5 novembre 1897.)

L'acide diamido-i-anthraflaviquedisulfonique s'obtient en attaquant l'acide iso anthraflavique par l'acide sulfurique fumant à 110-120° puis en traitant la liqueur sulfurique refroidie par de l'acide nitrique. L'acide dinitré et disulfoconjugué est réduit par le chlorure d'étain.

Le nouvel acide est à la fois une couleur acide et une couleur mordant. Il teint la laine sur bains acides en nuances rouges à reflets orangés, très égale ; par un passage de la partie teinte en fluorure de chrome, on fait virer la nuance au rouge bleuté. Sur laine mordancée au tartrate de chrome, on obtient des nuances Bordeaux.

L'acide diamido-i-anthraflaviquedisulfonique se métamorphose, par oxydation, en un acide tétra-oxy-anthraquinonedisulfonique jouissant de propriétés tinctoriales intéressantes.

Couleur basique du groupe des pyrones. Addition aux brevets 59003 et 86967. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99613, du 21 novembre 1897.)

On a décrit, dans le brevet n° 86967, la préparation de colorants par oxydation des trétralcoyldiamidodiphénylméthanoxydes. En employant, au lieu de ceux-ci, le tétraméthyldiamidoditolylméthanoxyde, on obtient une couleur de nuance beaucoup plus bleutée.

Cet oxyde s'obtient en chauffant vers 20° C., le produit de condensation de 1 molécule d'aldéhyde formique et de 2 molécules de diméthyl-m-amidocrésol avec 9 parties environ d'acide sulfurique concentré.

Procédé pour développer sur fibre des nuances orangées au moyen du β-naphtol et du diazodérivé de la m-nitro-p-phénétidine. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand, n° 99338, du 20 juillet 1897.)

La fibre imprégnée avec une solution de β-naphtolate de soude est traitée par le diazodérivé de la m-nitro-p-phénétidine. Les orangés ainsi obtenus en impression, contrairement à ceux qu'on prépare suivant le même procédé en partant de la m-nitraniline ou des nitrotoluidines, ne déchargent pas à la friction et ne subliment pas en tachant les parties de tissu réservées ou teintes en autres nuances.

Procédé de mordançage de fibres textiles au moyen des lessives résiduelles de la cellulose sulfitique ou des composés organiques soufrés qu'on peut isoler. Heinrich Seidel, à Vienne. — (Br. allemand 99682, du 9 juillet 1897.)

Les acides organiques, tels que l'acide tartrique, lactique, les tartrates acides, etc., qui sont ordinairement employés pour le mordançage des fibres concuremment avec des sels de chrome, alumine et autres oxydes, peuvent être remplacés par le composé organique soufré contenu dans les lessives de l'attaque sulfitique de la cellulose. Ce composé est isolé par déplacement au moyen de sel marin, de chlorure de potassium ou par précipitation au moyen d'acétate de plomb et décomposition du sel de plomb par l'acide sulfurique. On peut aussi le précipiter par l'alcool ou par l'acide chlorhydrique concentré.

On mordance la laine au bichromate, par exemple, ou au sulfate d'alumine en employant les proportions ordinaires de produits et 5 à 10 % du composé sulfuré, ou une quantité correspondante de lessive sulfitique. On porte au bouillon pendant 5/4 d'heure environ.

Procédé de préparation de couleurs pour impression à base de colorants artificiels, en employant comme solvant des phénols ou des amines aromatiques. Charles Gassmann, à Mulhouse et Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier à Lyon. — (Br. allemand 99756, du 23 avril 1897.)

Les matières colorantes artificielles, insolubles dans les solvants usuels, comme par exemple les indulines, nigrosine, rosinduline, les dérivés insolubles de la rosaniline, la céruléine, le bleu d'alizarine, le noir d'aniline, l'indigo, sont dissoutes dans leur phénol, crésol phénolether, dans de la créosote ou une amine aromatique, liquide, aniline, toluidine, etc. Cette dissolution est émulsionnée d'épaissie par les procédés usuels en impression.

Procédé de préparation de l'acide diamidodisulfo-anthraflavique. Farbewerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand 99611, du 31 octobre 1897.)

L'acide dinitrodisulfoanthraflavique décrit dans le brevet n° 99874 (voir plus haut) peut être facilement transformé, par les réducteurs usuels, en acide diamidé. Celui-ci est un colorant teignant aussi bien en bains acides qu'en bains neutres, sur fibre mordancée. Sur bain acide, la laine se teint directement en rouge orangé très vif ; sur bain neutre, la laine chromée prend des tons rouge-Bordeaux. On peut aussi nuancer la fibre teinte directement par passage en bains de mordants. En fluorure de chrome par exemple, la nuance rouge orangée vire au rouge bleuté.

Comme l'acide diamido-iso-anthraflaviquedisulfonique du brevet n° 95612, l'acide du présent brevet fournit par oxydation une couleur mordant d'un grand intérêt industriel.

Procédé de teinture de tissus mélangés laine et coton au moyen de couleurs azoïques basiques. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning à Hœchst s/M. — (Br. allemand n° 99755, du 8 novembre 1896.)

Dans le brevet n° 93499 on a signalé un certain nombre de matières colorantes qui se prêtent à la teinture des tissus mi-laine. Nous avons ajouté depuis à cette liste plusieurs colorants disazoïques basiques qui s'obtiennent en combinant les diazodérivés des composés amido-azoïques avec les bases oxyammoniums aromatiques, comme le 2-7-oxynaphtalinetriméthylammonium par exemple. Quelques-uns de ces colorants teignent même le coton du tissu mixte en nuances plus nourries que la laine.

Le brevet cite spécialement les colorants obtenus avec : triméthyl-m-amidophénylammonium + métatoluidine ; β-naphtoltriméthyl-m-amidophénylammonium + métatoluidine + 2-7-oxynaphtalinetriméthylammonium.

Le premier de ces colorants, est vendu sous le nom de rouge mi-laine MT.

Procédé de préparation de couleurs vertes, solides aux alcalis de la série du diphénylnaphtylméthane. Addition au brevet, n° 98072, Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand 100237, du 12 novembre 1897.)

L'aldéhyde spécial, employé d'après le brevet principal à la préparation de produits de condensation avec la diméthylaniline et la diéthylaniline se condense également avec d'autres amines analogues. Cet aldéhyde : acide β_1 oxy-α_1 naphtaldédyde $\beta_2\beta_3$ disulfonique (acide aldéhydo-β-naphtoldisulfonique R) fournit avec deux molécules de monométhyl-o-toluidine, de méthylbenzylaniline, d'éthylbenzylaniline, etc., des dérivés du diphénylnaphtylméthane qui par oxydation se transforment en couleurs de la série du vert malachite.

On obtient des produits analogues aux précédents en partant de l'acide β_1 oxy-α_1 naphtaldéhyde $\beta_2\beta_4$ disulfonique (acide aldéhydo-β-naphtoldisulfonique F) que l'on condense avec les amines :

diméthylaniline, diéthylaniline ;
monométhyl-o-toluidine ;
mono-éthyl-o-toluidine ;
méthylbenzylaniline, éthylbenzylaniline.

Les acides leucodisulfoniques résultant de cette condensation sont transformés en colorants suivant les procédés usuels d'oxydation.

Toutes ces couleurs sont de propriétés très voisines et ne diffèrent que fort peu de nuances.

Procédé de préparation de l'α-mononitronaphtaline par voie électrolytique. H. Tryller, à Londershausen. — (Br. allemand 100417, du 10 mars 1897.)

L'acide nitrique de densité 1.25 ne dissout plus la naphtaline et ne l'attaque même pas à chaud. Cependant si l'on fait passer le courant électrique à travers un acide de cette concentration contenant de la naphtaline en suspension, celle-ci se nitre et se transforme nettement en α-nitronaphtaline (point de fusion 61°).

Ce procédé permet donc d'employer à la préparation de la nitronaphtaline, un acide nitrique étendu qui exigerait, en l'absence d'énergie électrique, l'addition d'acide sulfurique.

D'autre part l'α-nitronaphtaline se transforme facilement en dérivé dinitré lorsqu'on la chauffe avec de l'acide nitrique de densité 1.4. Le présent procédé permet donc indirectement de préparer la dinitronaphtaline sans le concours d'acide sulfurique.

Couleurs disazoïques basiques dérivées de bases amidoammoniums. Addition aux brevets 95530 et 98586. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 100420, du 31 janvier 1897.)

Les nouvelles combinaisons s'obtiennent avec les constituants :

m-amidophényltriméthylammonium. (diazo)
+ m-amido-p-crésoléthyléther . . (diazo) } + { β-naphtol. β-naphtylamine. ou chrysoïdine.

m-amidophényltriméthylammonium (diazo)
+ m-anisidine . . . . (diazo) } + β-naphtol.

m-amidophényltriméshylammonium (diazo)
+ m-toluidine . . . . (diazo) } + { chrysoïdine. phénylméthylpyrazolon.

Couleurs orangées directes pour coton. Farbwerk Muhlheim, A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim. — (Br. allemand 100421, du 6 mars 1897.)

Les colorants obtenus suivant le brevet 99575 par l'action des lessives caustiques sur un mélange d'acide p. nitrotoluènesulfonique et de déhydrothiodérivés se transforment, par réduction, en milieu alcalin, en de nouvelles couleurs qui teignent le coton non mordancé en nuances orangées très solides à la lumière, aux alcalis et au chlore.

On peut réaliser cette transformation au moyen d'un réducteur quelconque (hydrate ou sel ferreux, poudre de zinc, arsénite de sodium, stannite alcalin, glucose, glycérine, aldéhyde formique) agissant en milieu alcalin.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de production d'une matière colorante azoïque pour laine, par Société dite Actien Gesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 279025. — 18 juin 1898. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication d'une matière colorante rouge consistant à faire réagir le dérivé diazoïque de l'éther du m-amido-p-crésol sur l'acide naphtholsulfamidosulfonique.

Description. — 14 kilogrammes de l'éther du méta-amido-paracrésol sont diazotés. La solution de diazo est ajoutée à une solution refroidie de 22,5 kil. de sel de soude de l'acide naphtholsulfamidosulfonique, maintenue alcaline pendant la réaction par un excès de carbonate de soude. Quand la réaction est terminée, on chauffe légèrement et on précipite par le chlorure de sodium. Il teint la laine en bain acide en rouge bleuâtre ; ce colorant se distingue par sa solidité, sa nuance qui est très brillante.

Procédé de préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène. Cert. d'add. au brevet pris le 17 mai 1897, par Farbenfabriken. — (Br. 266999. — 13 juin 1898. — 5 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des produits intermédiaires qui se forment dans la réduc-

tion des acides dinitroanthrarufine et dinitroanthrachysazinesulfonique. En employant 8 atomes d'hydrogène, on obtient les dérivés hydroxylaminés suivants :

AzH. OH — OH
— CO — — SO^3H
HSO^3 — — CO —
OH — AzHOH

et

OH — OH
HSO^3 — — CO — — SO^3H
— CO —
AzHOH — AzHOH

Description. — 5 kilogrammes du sel sodique de l'acide dinitroanthrarufine disulfonique sont dissous dans 250 litres d'eau. A cette solution, on ajoute, lentement et en agitant fortement, une solution de 8 kilogrammes de chlorure stanneux dans 30 litres d'eau et 3 litres d'acide chlorhydrique. Le liquide devient bleu. On chauffe à 50°-60° C. et on ajoute une solution de chlorure d'ammonium. Le sel ammoniacal de l'acide dihydroxylamineanthrarufinedisulfonique ne tarde pas à se déposer sous forme de petites aiguilles. La solution colorante ainsi obtenue est bleu rougeâtre, que l'addition d'ammoniaque ou de soude fait virer au bleu vert. Ce sel de soude reprécipite en présence d'un excès de soude. Il teint la laine non mordancée en bleu rougeâtre et la laine chromée en bleu vert.

Nouveau procédé d'obtention de noir direct pour coton, par Société dite The Vidal fixed anilin Dyes Ld, rep. par Thirion. — (Br. 279332. — 29 juin 1898. — 17 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant noir direct pour coton par action des sulfures sur la nitrocellulose. Ce colorant se fixe sans oxydation ultérieure.

Description. — *Exemple :* Fulmicoton composé en grande partie de cellulose hexanitrée, 100 kilogrammes ; sulfure de sodium fondu, 300 kilogrammes ; soufre, 75 kilogrammes ; eau, 300 litres. On chauffe, en agitant, le sulfure et l'eau, jusqu'à complète dissolution. On ajoute la nitrocellulose par petites portions. Elle se dissout en jaune, puis, quand la solution a été opérée, on ajoute le soufre et quand le produit commence à s'épaissir, il se produit une vive réaction. Quand elle est terminée et que la masse s'est suffisamment épaissie, on la transvase dans des moulots et l'on chauffe à 280° C. jusqu'à complète dessiccation. Il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré pendant la dessiccation. On peut remplacer la cellulose par des mélanges de celluloses polynitrées obtenues avec la sciure de bois.

Procédé de production de matières colorantes nouvelles dérivées de la naphtazarine, par Société Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 279782. — 15 juillet 1898. — 28 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Dans la préparation de la naphtazarine avec la dinitronaphtaline (1 : 5), il se produit un composé intermédiaire (*Ber.*, t. IV, p. 439) soluble dans l'eau et l'acide sulfurique dilué dont la solution est bleue et devient rouge par ébullition et se sépare de la naphtazarine par refroidissement. L'application de ce dérivé intermédiaire ne donne pas de résultat favorable. Si on le soumet aux agents réducteurs ou oxydants, on obtient des corps peu solubles qui peuvent être employés dans la teinture sur laine. Il faut chromer après teinture. Les deux colorants donnent, sur laine chromée, des nuances très solides à la lumière et plus vertes que la naphthazarine.

Description. — *Exemple :* Verser 500 kilogrammes de fonte de naphtazarine correspondant à 15 kilogrammes de naphtazarine pure dans 2 500 litres d'eau glacée ; filtrer et ajouter 40 kilogrammes de sel d'étain dans 200 litres d'acide chlorhydrique à 20° B. La liqueur bleue vire au rouge, puis le mélange devient presque incolore ; en même temps il se sépare une substance cristallisée en fines aiguilles claires. On filtre, on lave à l'eau, on sèche, on livre en pâte. On peut opérer sur le produit intermédiaire isolé sous forme de sel sodique. Ce corps convient surtout pour les teintures en un seul bain. Il se dissout en violet rouge dans le carbonate sodique, en rouge dans la soude qui, à l'air, vire au violet bleu, et sépare une substance d'un éclat métallique. Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'acide sulfurique à 66° B. en rouge et devient brun par chauffage.

Pour produire le dérivé oxydé, on ajoute 200 kilogrammes d'hypochlorite de soude à 6° B. pour les proportions ci-dessus. Il se dépose une matière verte. On peut employer d'autres hypochlorites. Cette substance se présente sous forme de pâte avec coloration bleu verte. Dissolution dans la soude caustique, bleue ; dans le carbonate de soude, violet bleu ; dans eau, bleue ; dans l'acide sulfurique à 66° B., brune.

Procédé pour la production d'un colorant noir direct pour coton, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 271909. — 4 juillet 1898. — 20 octobre 1898.) Cert. d'add.

Objet du brevet. — Application du procédé du brevet principal aux homologues de l'oxydinitrodiphénylamine. On en obtient en employant, au lieu de p-amidophénol, l'amidocrésol, tel, par exemple, que le m-amido-o-crésol, ou le dinitrotoluène chloré au lieu du dinitrochlorobenzène. Les dérivés nitrés obtenus ressemblent, au point de vue de la qualité, à l'oxydinitrodiphénylamine.

Avec les sulfures alcalins et du soufre, il fournissent des colorants qui diffèrent, comme nuance, du type le plus simple, et, suivant la position des substitutions, tirent plus, soit sur le bleu, soit sur le brun. L'oxydinitroditolylamine est remarquable par sa nuance bleutée.

Procédé de production de diamidophénylacridines asymétriques et leurs dérivés alcoylés, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry, cert. d'add. au brevet pris le 14 juin 1897. — (Br. 267848. — 5 août 1898. — 23 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Condensation de la p-amidobenzaldéhyde ou de ses dérivés alcoylés avec les dé-

rivés alphylés de la métatoluylènediamine en présence de perchlorure de fer en solution alcoolique ; en procédant ainsi, on diminue beaucoup la formation de résine.

Description. — *Exemple :* 1° Dissoudre à chaud 55 parties de chlorhydrate de phényltoluylène dans 16 parties d'alcool. On ajoute au mélange 2,4 parties de p-amidobenzaldéhyde avec 5 parties de perchlorure de fer cristallisé. On fait bouillir 6 heures au réfrigérant ascendant. L'alcool est chassé par distillation et le résidu est dissous dans 200 parties d'eau chaude en agitant bien, filtrant pour séparer le colorant ; on ajoute 5,5 parties d'acide azotique à 40° B. Après 24 heures, le colorant est déposé sous forme de poudre rouge jaunâtre. On filtre, presse, sèche à 40°-50° C.

2° 2,75 parties de chlorhydrate de phényltoluylènediamine sont dissoutes dans 6 parties d'alcool chaud, on ajoute au mélange 1,5 partie de diméthylparamidobenzaldéhyde dissoute dans 4 parties d'alcool et 2,6 parties de perchlorure de fer dissous dans 4 parties d'alcool. Faire bouillir 5 heures, chasser l'alcool, dissoudre dans 400 parties d'eau bouillante, filtrer après quelques heures pour enlever les impuretés. Ajouter à la solution 2,3 parties d'acide chlorhydrique à 19° B., ensuite 54 parties d'une solution de salpêtre sodique contenant 42,5 parties de salpêtre pour 100 grammes d'eau, on refroidit 10 heures à la glace et on sépare par filtration une masse cristallisée et volumineuse, on presse et sèche à 40-50° C.

Procédé de préparation d'amidonitrophénolsulfos et des colorants disazoïques secondaires qui en résultent, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 280031. — 25 juillet 1898. — 8 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Les colorants disazoïques (B. n° 191892, 19 juillet 1898) secondaires dérivés des acides sulfoniques de l'amidophénol et de l'amido-crésol, obtenus en combinant leurs dérivés disazoïques avec l'α-naphthylamine ou des corps analogues, sont propres à former des colorants intermédiaires diazotables, et en copulant ces derniers, après nouvelle diazotation, avec certains composants, on a des colorants azoïques. Ces colorants n'ont pas obtenu de valeur pratique, surtout à cause de leur couleur rougeâtre. Cependant, les disazos secondaires X — Az = Az — Y — Az = Az — Z où X signifie un amidonitrophénolsulfo, sont de la plus haute importance. Ils produisent des nuances noir foncé, noir bleu, ou noir verdâtre très solides à la lumière et passent, par traitement aux chromates, aux nuances généralement plus bleues ou plus vertes, très résistantes au foulon, au savon et à la lumière. En outre, ces colorants, soit teints directement, soit après chromatage, possèdent une intensité de couleur extraordinaire. Parmi les amidonitrophénols sulfos les plus importants, sont les suivants :

OH	AzH^2	AzO^2	SO^3H
1 : 2	6	4	(acide I)
1 : 4	6	2	(acide II)
1 : 2	4	6	(acide III)

Ils forment des disazos la plupart stables.

Description. — *Exemple :* Préparation de l'acide amidonitrosulfonique dit acide I. — 10 parties de phénol sont transformées en acide parasulfonique en chauffant avec 13 parties d'acide sulfurique à 66° B. On verse la masse, après refroidissement, dans 500 parties d'eau et l'on fait bouillir avec 40 parties d'acide azotique à 40° B. jusqu'à ce qu'un essai dépose par refroidissement des cristaux de dinitrophénol. On enlève par filtration le dinitrophénol déposé et l'on ajoute à la solution environ 10 parties de carbonate de potasse, il se dépose du dinitrophénolsulfonate de potassium en cristaux jaunes.

Pour la réduction partielle, on dissout 30 parties de ce sel dans 300 parties d'eau chaude, et l'on ajoute, après refroidissement, 200 parties de sulfure d'ammonium ; le mélange s'échauffe et après 2 à 3 heures, la réduction est terminée. Le dérivé amidonitrosulfonique est précipité par l'acide chlorhydrique. On obtient le même dérivé par la nitration de l'o-amidophénolparasulfonique en solution sulfurique concentrée.

Pour l'acide III, on part de l'acide o-paradinitrophénol-o-sulfonique (*Ber.* VII, p. 1323) ; on le réduit partiellement comme ci-dessus.

L'acide II se prépare avec 75,6 parties d'acide p-amidophénol-o-sulfonique que l'on additionne, en agitant, de 320 parties d'acide sulfurique à 66° B. Dans la solution refroidie à — 5° C., on verse le mélange également refroidi de 40 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 40 parties d'acide nitrique à 40° B., en ayant soin que la température ne dépasse pas 0°. On verse, après réaction, le mélange sur de la glace et on lave à l'eau.

Diazotation de l'acide III et copulation avec α-naphthylamine. — 23,4 parties de l'acide III sont suspendues dans 600 parties d'eau ; on dissout avec 10,6 parties de carbonate de soude calciné et précipite dans un état très divisé dans 42 parties d'acide chlorhydrique à 20° B. On diazote avec une solution concentrée de 6,9 parties de nitrite de sodium. Le dérivé diazoïque est très stable et soluble dans l'eau avec couleur jaune verdâtre. On verse la solution dans 16,5 partie d'α-naphtylamine dissoute dans 15 parties d'acide chlorhydrique à 40° B. et 2 000 parties d'eau. Il se sépare immédiatement des cristaux formés certainement par le diazosulfonate d'α-naphtylamine. En chauffant à 70° C., ils disparaissent, et le colorant intermédiaire de couleur violette se forme peu à peu. Après avoir agité pendant 24 heures à la température de 70° C., la copulation est terminée. Le colorant se dépose en cristaux violets. On filtre à chaud et lave à l'eau chaude. Avec les sels de l'α-naphtylamine 6 et 7 sulfonate de soude, il n'y a pas formation de cristaux pendant la réaction.

Pour les acides I et II, on opère de même.

Diazotation du colorant intermédiaire de l'acide (I) et copulation finale avec l'acide naphtholsulfonique. — Dissoudre 38,8 parties du produit intermédiaire obtenu de la façon précédente, 22,9 parties d'une solution de soude caustique à 40° B dans 1 200 à 1 500 parties d'eau chaude, refroidir avec de la glace, verser dans la solution 6,9 parties de nitrite de soude ; pour diazoter, on ajoute 57 parties d'acide

chlorhydrique à 19° B. Le diazo se dépose en cristaux granuleux de couleur brune ; verser directement dans la solution de 27,1 parties de 1 : 5 naphtolsulfonate de sodium alcalinisée avec du carbonate de soude. Le colorant se forme et se dépose complètement par le sel marin.

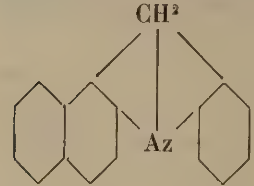
Procédé de préparation de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo, par Farbenfabriken, à Elberfeld (Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 280041. — 2 juillet 1898. — 8 novembre 1898.)

Objet du brevet. — L'acide phénylglycineorthocarboxylé donnerait, d'après Mauthner et Saïda (Monatsh., 1 p. 722), avec l'alcool et l'acide chlorhydrique seulement l'éther acide. Cependant, par une action plus énergique d'alcools en présence des hydratants comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ou autres, on obtient des éthers neutres. Il est avantageux de partir directement de l'acide phénylglycineorthocarboxylé acétylé (Br. 273999.)

Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes d'acide acétylphénylglycinecarboxylé, 30 kilogrammes d'alcool sont saturés à froid par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Après 12 heures de chauffe au bain-marie, on distille l'alcool. Le résidu est traité par la lessive de soude pour enlever l'éther acide. Cet éther et ses homologues se prêtent bien à la formation de l'indigo, même à la température ordinaire en présence des alcalis. En chauffant avec de la lessive de soude à 40° B., on peut déjà obtenir la formation d'indigo.

Production de nouveaux colorants appartenant à l'acridine, par Société Actien Gesellschaft für anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 280164. — 29 juillet 1898. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Production de nouveaux colorants de la naphtoacridine représentée par le schéma suivant :



soit, par exemple, de l'amidotolunaphtoacridine obtenue par : 1° β-naphtol traité par le produit de la condensation de l'aldéhyde formique avec la m-toluylènediamine ; 2° m-toluylènediamine par les produits dérivés de la condensation de l'aldéhyde formique avec le β-naphtol ; 3° l'aldéhyde formique, respectivement ses polymères, par un mélange de m-toluylènediamine et de β-naphtol, et en oxydant le produit obtenu par la condensation.

Dans la première phase de la réaction, il se forme le leucodérivé de l'amidotolunaphtoacridine, qui, pendant le procédé de la condensation, est déjà en partie oxydée en matière colorante, dont la formation est alors complète par l'action de l'air ou autres oxydants. La matière colorante nouvelle peut être représentée par le schéma suivant :

CH — Az — CH^3 — AzH^2

La réaction est exprimée en partant du tétraamidoditolylméthane et du β-naphtol.

$C^{15}H^{20}Az^4 + C^{10}H^8O =$ (CH^2, AzH, CH^3, AzH^2) $+ C^7H^7Az^2 + H^2O$

(CH^2, AzH, CH^3, AzH^2) $+ O =$ (CH, Az, CH^3, AzH^2) $+ H^2O$

Dans le procédé indiqué par les équations ci-dessus, le tétraamidoditolylméthane obtenu par action de l'aldéhyde formique sur la m-toluylènediamine en présence de l'acide sulfurique peut être remplacé par le produit obtenu en solution alcaline, représentant probablement la méthylène di-m-toluylènediamine ou par la condensation en liqueur neutre, ce qui donne l'anhydroformaldéhyde-m-toluylènediamine. On peut employer le dioxydinaphtylméthane. Le nouveau colorant teint le coton au tannin en jaune rougeâtre très clair.

Description. — *Exemple* : 25 kilogrammes de tétraamidoditolylméthane sont ajoutés graduellement à 20 kilogrammes de β-naphtol chauffés à 150° C. Il y a dissolution immédiate avec production de vapeur d'eau et formation d'une fonte jaune rougeâtre. Aussitôt le dégagement de vapeur terminé, on chauffe

à 200° C. On laisse refroidir et on traite avec de la lessive de soude diluée pour enlever l'excès de naphtol ou autres produits. Dissoudre dnns l'acide chlorhydrique dilué chaud, faire passer un courant d'air ou ajouter un autre oxydant jusqu'à ce que la dissolution devienne plus foncée. On précipite le colorant sous forme de chlorhydrate par le sel marin. Ce corps est cristallisé en cristaux jaunes fusibles à 240° C., solubles dans l'alcool, les acide acétique et minéraux dilués, difficilement solubles dans l'éther, insoluble dans l'eau. La solution acide est rouge orangé, à fluorescence jaune verdâtre. Avec la benzaldéhyde, on obtient le dérivé suivant :

C
Az
— CH^3
AzH^2

Préparation de combinaisons intermédiaires facilement solubles et leur transformation en matières colorantes, par Paul, chimiste à Strasbourg-Neudorf (Alsace). — (Br. 280440. — 9 août 1898. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Ce brevet a pour but la préparation de combinaisons obtenues par l'action d'un tétrazodérivé sur les naphtylamines et les amidonaphtols sulfonés ou carboxylés. Ces combinaisons se transforment en composés intermédiaires acides peu solubles lorsqu'on les abandonne longtemps à elles-mêmes en milieu alcalin. Cependant, on obtient un produit plus stable en précipitant ces composés intermédiaires au moyen du paranitrodiazobenzol ; le précipité obtenu est rouge.

Ces dérivés peuvent se combiner avec une deuxième molécule d'amine ou de phénol, pour donner des matières colorantes de grande valeur.

Description. — Exemple : Dérivé de l'amidonaphtoldisulfo H. — Si on ajoute à une dissolution de 3,5 kil. d'amidonaphtoldisulfo H dans 500 litres d'eau, 2,1 kil. du tétrazo de la tolidine, il se forme un léger précipité dû, sans doute, à la présence d'un peu de monosulfo. Après 2 à 3 heures de repos, on filtre, puis on ajoute au liquide filtré à peu près incolore du p-nitrodiazobenzol en dissolution, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

2° On peut dissoudre la même proportion d'acide disulfonique dans 0,7 kil. de soude caustique dans 250 litres d'eau. On ajoute à la solution de tétrazo de tolidine. La réaction est terminée en 5 à 6 minutes et le diazo de paranitraniline précipite la combinaison intermédiaire I sous forme rouge bleuâtre, filtrée et lavée. Cette dernière se combine aux amines, phénols, etc., pour donner des colorants bleus à bleu-verdâtre. Elle peut encore prendre en solution alcaline une deuxième molécule de p-nitrodiazobenzol. Les colorants sont beaux et très solides.

Ainsi, la combinaison obtenue d'après 2 est encore une fois mélangée avec la combinaison diazoïque de 1 : 4 p-nitraniline, puis on y ajoute 1,5 kil. de soude. Après quelque repos, le p-nitrodiazobenzol a disparu et l'on filtre. Le nouveau dérivé se combine aux amines, phénols, etc. et donne des colorants vert bleuâtre.

De la même manière, on obtient d'une solution concentrée de 1,400 kil. d'acide salicylique et 2 kilogrammes de soude caustique, après repos de 12 heures, une matière colorante vert bleu qui se dissout en partie. On chauffe à 70°-80° C. et précipite par le sel marin. Cette matière colorante teint le coton et la laine acides, neutres ou alcalins en vert bleuâtre. Traitée par le sulfure de sodium, la matière colorante donne, soit une combinaison, soit aussi le produit de réduction de la combinaison intermédiaire. Cette matière colorante peut être diazotée et combinée avec une amine, phénol, amidophénol, et donner des colorants vert noir à noir. On obtient des dérivés bleus en combinant le diazo libre du composé intermédiaire avec la matière colorante produite d'après D. R. P., n° 65651, au moyen de 2 molécules de paranitrodiazobenzol et une molécule d'acide amidonaphtoldisulfo H.

Préparation de matières colorantes tri et polyazoïques, par Paul, chimiste à Strasbourg-Neudorf (Alsace). — (Br. 280441. — 9 août 1898. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants disazoïques primaires avec un groupe diazo libre, par action du p-nitrodiazobenzol sur le produit intermédiaire, et transformation des premiers en trisazoïques ; 2° Préparation de disazoïques primaires par l'action de 2 molécules de paranitrodiazobenzol sur les dérivés amidés, hydroxylés de la benzine, de la naphtaline, et transformation des colorants polyazoïques par réduction et diazotation, puis combinaison avec les amines, phénols, etc.; 3° Transformation des colorants monazoïques obtenus au moyen du p-nitrodiazobenzol en colorants disazoïques par traitement avec des tétrazos ; 4° Traitement des colorants basiques avec 1 ou 2 molécules de paranitrodiazobenzol et leur transformation en bases par réduction.

Description. — Exemple : Mélanger le tétrazo obtenu avec 2,100 kil. de tolidine avec une dissolution de 3,5 kil. de naphtionate de soude dans 1/2 kilogramme de soude caustique. Il se forme une émulsion brun clair, qui, au bout de plusieurs heures laisse déposer, en agitant la liqueur, un précipité brun clair. On fait réagir ce dernier sur 1,400 kil. de paranitraniline diazotée et additionnée d'acétate de soude Il se forme un précipité qu'on lave et combine avec une molécule de naphtionate. Il est bon de prendre 2 molécules, soit 6,600 kil. de naphtionate. On laisse reposer quelque temps ; il se produit un précipité rouge.

La liqueur est chauffée à 70°-80°C. et on précipite par le chlorure de sodium. Cette matière colorante diffère de la benzo purpurine, par sa solubilité dans les acides et par sa propriété de teindre la laine et le coton également en bain neutre.

Les colorants monoazoïques nitrés de la benzine ou naphtaline se laissent transformer de même par la combinaison tétrazoïque tout d'abord en composé intermédiaire nitré, puis par traitement ultérieur avec les amines, phénols, en la matière contenant un reste de paranitrobenzène.

Procédé de préparation de nouveaux colorants du triphénylméthane par condensation sulfurique des hydrols tétraalcoylés avec les hydrazines aromatiques et sans oxydation ultérieure, par Société dite the Vidal fixed Anilin Dyes Limited et Haas, rep. par Thirion (Cert. d'add. au brevet, pris le 5 mai 1898). — (Br. 277670. — 25 juillet 1898. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Application du procédé du brevet principal à d'autres hydrazines en mélange avec les hydrols indiqués ou un hydrol différent.

Fabrication de matières colorantes azoïques en partant de l'acide picramique, par Société Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune, cert. d'add. au brevet pris le 20 mai 1898. — (Br. 278116. — 29 juillet 1898. — 18 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Emploi des acides 1 : 5 : 7 amidonaphtolsulfonique ; ou des acides alphylés 1 : 8 : 4 : 6 amidonaphtoldisulfonique et alcoylamidonaphtolsulfonique avec l'acide picramique diazoté.

Description. — A une solution de 26,7 kil. d'acide éthylamido 5-naphtol-7-sulfonique rendue alcaline par du carbonate de sodium, ajouter le diazo de 22,1 kil. d'acide picramique. La matière colorante est formée au bout de quelques heures. On précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en noir violet qui vire au noir foncé après traitement aux chromates.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Manufacture de colorants disazoïques teignant sur mordants, par l'Actiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 26419. — 12 novembre 1897. — 3 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles matières colorantes noires pour laine, en combinant une molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, α_2 sulfonique soit avec 2 molécules du dérivé diazoïque d'un chloro, nitro, ou chloronitroorthoamidophénol, soit avec une molécule d'un de ces dérivés et une molécule d'un autre diazoïque.

Description. — Jusqu'ici les orthoamidophénols et leurs dérivés n'ont pas été employés dans la préparation de colorants disazoïques se rattachant à l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique. Ils ont été mentionnés comme pouvant servir à la préparation de matières colorantes monoazoïques dans le brevet allemand 78409, mais les colorants ainsi obtenus qui teignent la laine sur mordants métalliques n'ont aucune valeur pratique par suite de leur manque de solidité, et par suite le brevet a été abandonné.

La présente découverte se rapporte à la production de colorants disazoïques dérivés de l'orthoamidophénol et de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, α_2 sulfonique. Tandis que les matières colorantes obtenues en partant de l'orthoamidophénol ne possèdent qu'un pouvoir colorant assez faible, celles obtenues avec les chloro, nitro ou chloronitro orthoamidophénols possèdent, au contraire, un pouvoir colorant considérable.

Exemple. — 21,5 kil. de 4,6 dichloroorthoamidophénol sont dissous dans 400 litres d'eau et 22 kilogrammes d'HCl et diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite.

Le diazoïque qui se sépare sous forme de cristaux bruns est amené à réagir sur le monoazoïque obtenu en combinant 14,5 kil. de diazo α-naphtaline avec 26,1 kil. de $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonate de sodium. La combinaison est faite en solution alcaline. Quand la combinaison est achevée on chauffe vers 60°C. et on précipite par le sel.

La nouvelle matière colorante teint la laine sur bain acide en violet noir qui vire au noir pur par traitement au bichromate. Les teintures résistent aux alcalis, acides et au foulon.

Manufacture de matières colorantes teignant sur mordants dérivées des acides anthraflavique et isoanthraflavique, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 6533. — 17 mars 1898. — 10 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de deux nouvelles tétraoxyanthraquinonedisulfoniques isomères en transformant les acides anthraflavique et isoanthraflavique en acides disulfoniques, puis en dérivés dinitrés correspondants, réduisant ces acides dinitrodisulfoniques en acides diamidodisulfoniques et finalement en acides tétraoxyanthraquinonedisulfoniques par oxydation.

Description. — Manufacture d'acide dinitro et diamidoanthraflavinedisulfonique.

10 parties d'acide anthraflavique sont introduites dans 80-100 parties d'acide sulfurique à 10-20 % de SO^3 et le mélange chauffé à 110-120°C. jusqu'à complète solubilité dans l'eau. Sans isoler l'acide disulfonique, on procède à la nitration en versant lentement dans la masse refroidie 2 molécules d'acide nitrique ; pour compléter la nitration, on chauffe vers 40-60°C. On verse dans l'eau.

Pour transformer le dinitré en diamidé la solution sulfurique est versée dans l'eau et on y verse lentement la quantité calculée de chlorure d'étain. La solution devient bleue et l'acide diamidé peut facilement être isolé en ajoutant du chlorure de potassium.

Cet acide amidé est transformé par les agents oxydants en dérivé hydroxylé et cette oxydation peut avoir lieu en solution acide, alcaline ou neutre.

Manufacture de nouvelles matières colorantes du groupe des safranines, par l'ACTIENGESELLSHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 24410. — 21 octobre 1897. — 10 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les isorosindulines sous forme de bases, carbonates ou de sels facilement dissociables, par les amines primaires, les diamines ou leurs dérivés en présence d'agents oxydants et sulfonation ultérieure s'il y a lieu.

Description. — O. Fischer et E. Hepp ont montré (1) qu'en chauffant l'aposafranine, et les isorosindulines avec l'aniline en présence d'acide chlorhydrique, il y a introduction d'un reste phénylique en ortho par rapport au groupe imide.

[Formules : isorosinduline (= AzH ; Az ; Az ; C^6H^5) → (AzH — C^6H^5 ; = AzH ; Az ; Az ; C^6H^5)]

En substituant à l'isorosinduline le bleu neutre (qui est le produit de l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la phényl-β-naphtylamine), il n'y a pas de réaction.

Les auteurs du présent brevet ont découvert que le bleu neutre ou ses dérivés peuvent réagir avec l'ammoniaque et certaines amines pour donner des produits qui ne sont pas identiques aux précédents ; le noyau phénylique entre dans le noyau naphtalique.

[Formules : = Az(RR₁) OH ; Az ; Az — R + H^2AzX + O = H^2O + (— AzRR₁ ; Az ; Az — R ; AzX)]

La première condition pour qu'il y ait réaction c'est de ne pas avoir d'acide minéral libre. Les nouvelles matières colorantes varient du rouge au bleu-vert.

Production d'aldéhydes aromatiques et de matières colorantes dérivées, par IVAN LEVINSTEIN et LEVINSTEIN LIMITED, à Manchester. — (Br. anglais 21968. — 25 septembre 1897. — 24 septembre 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'aldéhydes aromatiques de la série benzénique en oxydant les dérivés du stilbène au moyen d'oxydants appropriés, spécialement avec du permanganate de potasse.

2° Les aldéhydes ainsi obtenues sont condensées avec les amines aromatiques ou leurs acides sulfoniques pour donner des leucobases de la série du triphénylméthane, lesquelles sont converties en matières colorantes par oxydation subséquente.

Description. — Dans les brevets 19904 et 21825 (2), il a été montré que l'acide dinitrostilbène disulfonique obtenu par oxydation de l'acide p. nitrotoluolsulfonique était susceptible de fournir par oxydation plus prolongée de l'acide paranitrobenzaldéhydeorthosulfonique.

Cette réaction est d'une application générale à tous les dérivés du stilbène. Par exemple, en oxydant l'acide stilbène orthodisulfonique, on obtient l'aldéhyde benzoïque orthosulfonée.

Manufacture de para et de métanitroanisidine et de matières colorantes dérivées, par la FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE. — (Br. anglais 25756. — 5 novembre 1897. — 1er octobre 1898.)

Description. — Dans la réaction de l'acide nitrique sur l'orthoacétanisidine ainsi qu'elle est décrite dans les *Liebigs Annalen* 207, p. 242, il se forme un mélange de para et de méta anisidine.

En variant les conditions, on peut arriver à préparer le dérivé méta seul, mais jusqu'ici il a été impossible de ne produire que le dérivé para seul.

(1) *Berichte* 1896, p. 351 et 2752.
(2) *Moniteur scientifique* 1898 ; brevets, pages 258 et 256.

Exemple. — 1° 20 kilogrammes d'orthoacétanisidine sont introduits dans un mélange refroidi de 120 kilogrammes d'acide nitrique à 38°Bé et 190 kilogrammes d'acide acétique glacial. Après quelques minutes, la nitration est complète.

En versant dans l'eau les dérivés nitrés se précipitent. Il se forme dans cette réaction 66 % de para et 34 % de méta.

2° 12 kilogrammes d'acétanisidine sont introduits lentement dans 200 kilogrammes d'acide nitrique à 41°Bé, la température étant maintenue entre 25 et 40°C., les dérivés nitrés sont précipités en versant la masse dans l'eau. Dans ces conditions, il se forme 75 % de para et 25 % de méta.

3° 10 kilogrammes d'acétanisidine sont dissous dans un mélange de 40 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°Bé et 20 kilogrammes d'acide acétique glacial, on refroidit à 0° et on ajoute 8,4 kil. d'acide nitrique à 40°Bé dilué avec 16,8 kil. d'acide sulfurique ; en versant dans l'eau, le dérivé métanitré se sépare à l'état pur.

Les dérivés nitrés ainsi obtenus sont saponifiés d'après les méthodes usuelles. Pour séparer la paranitroanisidine de son isomère, on dissout 1 partie du mélange des deux dans 8 fois leur poids d'acide sulfurique à 25 % en chauffant. On ajoute ensuite 10 parties d'eau froide et on laisse reposer. Le dérivé para qui est moins basique se sépare et l'isomère méta reste dissous.

Leurs dérivés diazoïques se combinent avec les amines, phénols, etc., les combinaisons avec le β-naphtol peut se faire sur fibre.

Manufacture de nouvelles matières colorantes, par l'ACTIENGESELLSHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 27051. — 18 novembre 1897. — 1er octobre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série des thionines en faisant réagir l'ammoniaque ou les amines sur l'imido-thiodiphénylimide ou bien sur le leucodérivé de cette dernière en présence d'un oxydant.

Description. — L'imidothiodiphénylimide a été décrite par Bernthsen [1]. Elle réagit avec la plus grande facilité avec les amines, même à la température ordinaire.

La réaction avec l'aniline peut être représentée par :

2 (Az / S / AzH) + $C^6H^5AzH^2$ = AzH / S / AzH^2 +

HAz(C^6H^5) / Az / S / AzH

Le leucodérivé qui se forme est réoxydé à l'air en imide qui réagit avec une nouvelle quantité d'amine.

Au lieu d'imido-thiodiphénylimide, on peut employer la paraamidothiodiphénylamine. Généralement la réaction se fait en présence d'un excès de l'amine qui agit comme solvant.

Production de matières colorantes directes noires, par LEOPOLD CASSELLA et C°, à Francfort s/Mein. — (Br. anglais 25234. — 30 octobre 1897. — 8 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Production d'un colorant noir en chauffant l'oxydinitrodiphénylamine ou ses homologues avec des sulfures alcalins et du soufre.

Description. — La dinitrooxydiphénylamine est obtenue en faisant réagir la dinitrochlorobenzine 1.3.4 avec du paramidophénol en présence d'acétates et en solution alcoolique [2].

Exemple. — 15 parties d'oxydinitrodiphénylamine sont progressivement chauffées à 140°C. avec 75 parties de sulfure de sodium cristallisé et 30 parties de soufre en présence d'un peu d'eau. La température est tenue constante pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la masse soit sèche, la température est ensuite élevée à 160° pour enlever toute trace d'eau.

La matière colorante teint le coton en bleu noir très solide [3].

Production de nuances noires sur coton, par FARBENFABRIKEN VORM. BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 28090. — 29 novembre 1897. — 8 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Développement sur fibre des tétrazodérivés de la benzidine avec du $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol, $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline ou leurs acides sulfoniques.

Description. — Il est remarquable que l'on puisse obtenir de cette façon des teintures solides au lavage, attendu que les colorants azoïques obtenus jusqu'ici par la combinaison de la tétrazobenzidine avec les composés cités sont des colorants violets solubles Ce n'est que lorsque la combinaison se fait sur la fibre que l'on obtient la solidité.

La méthode peut s'appliquer soit à la teinture soit à l'impression.

(1) *Liebigs Annalen*, 230, p. 103. — (2) NIETZKI. — *Berichte* XXVIII, 2973.
(3) *Remarque.* — C'est le colorant qui constitue le *Noir immédiat* et non celui du brevet 24938 comme je l'avais indiqué par erreur (*Monit. scient.*, brevets 259, 1898.) A. R. W.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Perfectionnement au traitement des minerais zinciques. E. A. Ashcroft, à Newcastle.— (Br. anglais, n° 7532, du 23 mars 1897.)

Le perfectionnement apporté au procédé d'extraction et de séparation électrolytique du zinc décrit dans les brevets anglais n° 13850 de 1894 et 13534 de 1895 consiste essentiellement dans la substitution d'anodes insolubles, notamment d'anodes en charbon aux anodes de fer.

La solution de chlorure de zinc obtenue par lixiviation chlorhydrique est dirigée dans les compartiments réducteurs de l'appareil électrolytique où elle dépose une partie de son zinc à l'état métallique. Lorsqu'elle est affaiblie et en même temps devenue trop acide pour que l'électrolyse puisse être continuée avec profit, on conduit cette liqueur après l'avoir additionnée d'un sel ferreux, chlorure ou sulfate, dans les compartiments oxydants à anode de charbon. Le sel ferreux se métamorphose en sel ferrique. Un tiers de la liqueur est soutiré et retourne aux appareils extracteurs pour attaquer de nouveau minerai. Le reste est réduit au moyen de fer.

Dans ce cycle la présence de sels ferreux au contact de l'anode empêche la polarisation [1].

Procédé de déphosphoration du fer, de l'acier et autres métaux. J. Gordon, à Rio de Janeiro. — (Br. américain 609341, du 16 août 1898 (*Chem. Ztg.*)

Le métal fondu est traité par une des terres du groupe de la cérite qui agit avec le phosphore comme une base forte et l'entraîne à l'état oxydé dans la scorie.

Procédé pour bronzer le fer ou l'acier. F. Moss et S. J. Davis, à Edgbaston-Warwickshire. — (Br. anglais 8626, du 5 avril 1897.)

Le métal soigneusement décapé est plongé dans la solution d'un ou plusieurs sels métalliques, suspendu dans une étuve tiède (environ 38°C.) exposé à la vapeur d'eau, repassé à l'étuve et finalement plongé dans l'eau bouillante. Chacun de ces traitements dure environ une demi-heure. L'ensemble des opérations peut d'ailleurs être recommencé deux ou plusieurs fois suivant l'intensité de la coloration que l'on veut obtenir.

Comme solution métallique, les auteurs recommandent une solution aqueuse de perchlorure de fer, de sulfate de cuivre, additionnée d'acides chlorhydrique et nitrique. On laisse digérer sur du fer métallique et filtre avant l'emploi.

Procédé de traitement par fusion de minerais complexes contenant du plomb et du zinc. C. H. Blenkinsop, à Swansea. — (Br. anglais, n° 8990, du 8 avril 1897.)

Dans un four à réverbère, on fond les minerais complexes contenant les métaux plomb, zinc, cuivre, etc., accompagnés de métaux précieux, or et argent, en présence d'une quantité de charbon suffisante pour réduire les oxydes métalliques. Pour obtenir dans l'appareil une température suffisante pour empêcher la condensation dans le fourneau même du zinc volatilisé, on réchauffe l'air de la soufflerie. Le zinc se dépose soit en poudre (gris de zinc) soit sous forme d'oxyde, si l'on brûle ses vapeurs au sortir de l'appareil, dans des chambres de condensation. Le plomb contenant les métaux précieux est recueilli et traité suivant les méthodes de purification connues.

Perfectionnement à la préparation des alliages de titane. A. J. Rossi, à New-York. — (Br. américain 609467, du 23 août 1898) (*Chem. Ztg.*).

On obtient des alliages de fer et de titane contenant ce dernier métal en assez forte proportion, dépassant 5 % et utilisables pour la préparation de fers ou aciers titanés en immergeant dans un bain de fonte en fusion chauffé à une température d'au moins 3500°F. (1944°C.) un mélange de charbon et de scorie riche en titane.

Procédé de traitement de minerais sulfurés contenant du zinc, du plomb et des métaux précieux. H. R. Angel, à Londres. — (Br. anglais, n° 9409, du 13 avril 1897.)

Le minerai convenablement fragmenté et partiellement oxydé par grillage est mélangé avec du sulfate, du bisulfate de sodium ou de potassium, du charbon ou tout autre substance carbonée et de l'oxyde de zinc.

Le tout est chauffé à température suffisante pour volatiliser le zinc que l'on condense à l'état d'oxyde dans des chambres. Le plomb, chargé des métaux précieux est recueilli et traité par les procédés connus. Le sulfure alcalin qui accompagne la scorie est isolé par lixiviation et employé à telle destination qu'il échet. Une partie de l'alcali peut être remplacée par de la chaux si l'on ne vise pas à régénérer la soude.

Procédé de traitement de minerais de zinc ou de cuivre oxydés. W. J. Kochler, à Broken Hill (Nouvelles Galles du Sud), patente transférée à la Broken Hill Proprietary Company Limited, à Melbourne (Victoria). — (Br. américain, n° 611917, du 4 octobre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Les minerais zinciques oxydés sont chauffés avec du sulfate d'ammoniaque. Du gaz ammoniac se

(1) Les procédés d'extraction du zinc, combinés avec l'électrolyse, des brevets Ashcroft, ont été abandonnés en Angleterre et en Australie. Les perfectionnements de détail que propose l'auteur ne les rendront pas viables (*Chem. Ztg.*).

dégage, tandis que les oxydes passent à l'état de sulfates que l'on extrait par lixiviation. La solution traitée par le gaz ammoniac ou les eaux ammoniacales d'une précédente opération, régénère le sulfate en précipitant le zinc sous forme d'hydrate.

Procédé pour purifier et durcir l'aluminium. H. Griffith junior, à Birminghann, A. E. Kemplen, à Bécon-les-Bruyères et V. Coppée, à Levallois-Perret (France). — (Br. américain, n° 612161, du 11 octobre 1898.)

On introduit dans le bain d'aluminium en fusion une quantité de minerai de tungstène (sulfure) ou d'acide tungstique telle que le métal, après ce traitement, ne retienne point de tungstène qui passe tout entier dans la scorie en entrainant avec lui quelques-unes des impuretés de l'aluminium. On plonge le produit tungstique, éventuellement associé à du borax, au fond du bain de manière à provoquer, par le dégagement des gaz, un vigoureux brassage du métal.

Procédé de traitement de galènes argentifères. Salomon Ganelin, à Philadelphie. — (Br. allemand 97943, du 9 novembre 1897.)

Les minerais sulfurés, galènes argentifères ou complexes contenant des sulfures de zinc, plomb, etc. sont portés dans un bain de sel halogéné, par exemple de chlorure de zinc en fusion ignée. Les sulfures de plomb et d'argent se métamorphosent en chlorures correspondants qui restent dissous dans l'excès de chlorure de zinc tandis qu'une partie du zinc du sel halogéné passe à l'état de sulfure.

Des chlorures, séparés d'avec les scories, on déplace le plomb et l'argent par du zinc métallique.

Procédé de traitement de minerais sulfurés complexes. John Armstrong, à Londres. — (Br. allemand 98279. — 15 décembre 1896.)

Le procédé est particulièrement applicable aux minerais zinciques sulfurés contenant du plomb et d'autres métaux. Ces minerais sont pulvérisés et mélangés à une quantité de charbon et d'alcali ou d'un sel alcalin, correspondant à leur teneur en soufre. On peut employer par exemple de l'alcali caustique, carbonaté ou nitraté et de la chaux.

Le mélange est chauffé dans un four à mouffle à flamme réductrice. Le métal alcalin déplacé s'empare du soufre du minerai ; le zinc distille tandis que les autres métaux se rassemblent en culot.

Le sulfure alcalin est transformé en hydrate ou carbonate qui retourne dans une prochaine charge.

ELECTROTECHNIQUE

Procédé pour rendre plus compact et polir les dépôts de métaux électrolytiques. Mlle Anna Kruger, à Baden (Baden). — (Br. allemand 98202, du 20 septembre 1896.)

L'appareil à électrolyse est construit de telle sorte que durant la formation même du dépôt galvanique, la surface de l'objet est continuellement frictionnée au moyen de corps arrondis, billes, cylindres, etc. On peut réaliser cette friction au moyen de dispositifs variés suivant la forme des objets en galvanisation ; on emploiera le plus souvent, comme cellule d'électrolyse, un récipient tournant contenant un grand nombre de billes en verre, de dimensions convenables.

Procédé pour apprêter les cathodes de manière à obtenir directement par électrolyse des feuilles métalliques ou autres objets parfaitement polis. Louis Emile Dessolle, à Epinay s/Seine. — (Br. allemand 98468. — 12 août 1897.)

Pour empêcher l'adhérence du dépôt métallique obtenu par électrolyse avec la cathode, on garnit celle-ci d'un enduit insoluble dans le bain électrolytique. Cette électrode reçoit ensuite un fort bain d'hydrogène, c'est-à-dire qu'on l'emploie comme cathode dans un bain alcalin ou acide pour la saturer de ce métal gazeux. On la polit ensuite soigneusement.

Procédé de préparation d'une masse dépolarisante solide pour éléments galvaniques, par E. W. Jungner, à Stockholm. — (Br. danois 1752, du 2 février 1898.) (*Chem. Ztg.*).

La substance dépolarisante, constituée par exemple de bioxyde de manganèse ou de plomb, est mélangée avec 20 °/₀ environ de graphite pulvérisé et humectée avec une solution de silicate de soude ou de potasse à 5-50 °/₀. La pâte est formée sous la presse hydraulique en briquettes que l'on sèche à la température ordinaire.

On peut augmenter la solidité des briquettes en incorporant dans la masse une petite quantité d'un oxyde ou sel métallique dont le silicate soit insoluble, par exemple de magnésie.

Masse isolante à base de caséine. P. H. Hansen, à Copenhague. — (Br. américain, n° 610626. — 13 septembre 1898.) (*ibid.*).

Le nouvel isolant est constitué essentiellement par un mélange de caoutchouc, de caséine et d'asphalte.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé d'extraction du chlorure ou du sulfate de potassium des sels naturels ou de mélanges de sels obtenus artificiellement. Addition au brevet, n° 92812, par Wilhelm Meyerhofer, à Wilmersdorf, près Berlin. — (Br. allemand 98344, du 13 novembre 1896.)

On a décrit dans le brevet n° 92812 (1), un procédé de traitement de la carnallite qui repose sur la solubilité relativement considérable du chlorure de potassium dans le chloro-hexahydrate de magnésium en fusion. Dans les mêmes circonstances les sels qui accompagnent le chlorure de potassium dans la carnallite ou dans les produits de traitement des sels de Stassfurt, le sel marin et le sulfate de magnésium, sont à peu près insolubles.

(1) Voir brevets du *Moniteur* 1897, p. 34, demande M., n° 13036.

Ce procédé peut être appliqué directement à l'extraction du chlorure de potassium, soit que l'on ait en vue d'isoler ce sel, soit qu'on cherche seulement à en débarrasser d'autres sels.

On mélange, à cet effet, le produit contenant le chlorure potassique à extraire avec une quantité de chlorohexahydrate magnésien suffisante. La cuite est séparée d'avec le résidu insoluble ; on la traite suivant les indications du brevet principal.

Le même procédé s'applique directement à l'extraction du sulfate de potassium, ce dernier sel se transformant au contact de la cuite de chlorohexahydrate de magnésium en chlorure de potassium et sulfate de magnésie insoluble.

Procédé de préparation du borax. Addition au n° 95642. Charles Masson, à Gembloux-Namur et Charles Tillière, à Bruxelles. — (Br. allemand 98680, du 24 avril 1897.)

Au lieu d'employer pour l'attaque des minerais boratés, notamment de la boronatrocalcite, du carbonate ou du bicarbonate d'ammonium, comme il est dit dans le brevet 95642, on emploie, d'après le présent perfectionnement, du sulfite ou du bisulfite d'ammonium.

Procédé de préparation de borates. Dr Rickmann et Rappe, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 98759, du 14 mai 1897.)

Le borate calcaire (boronatrocalcite, pandermite ou autre analogue) est finement moulu et bouilli avec une lessive d'un phosphate soluble, par exemple du phosphate de sodium additionné ou non de soude carbonatée. On aura par exemple la réaction :

$$3\,CaB^4O^7 + 2\,Na^3PO^4 = Ca^3(PO^4)^2 + 3\,Na^2B^4O^7.$$

Le borate alcalin, séparé par filtration du résidu de phosphate de chaux, est purifié et amené à cristallisation par les moyens habituels.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques par traitement des carbonates correspondants au moyen d'hydrate de strontiane. N. T. Bacon, à Peace-Dale (Etats-Unis). — (Br. anglais, n° 99344, du 2 octobre 1897.)

L'emploi de l'hydrate de strontium pour la caustification des alcalis offre sur le procédé habituel à la chaux des avantages marqués. Premièrement l'hydrate de strontiane, contrairement à l'hydrate de calcium, est soluble dans l'eau et sa solubilité croît rapidement avec la température ; il devient donc possible d'opérer en sens inverse, c'est-à-dire d'ajouter à une solution concentrée et chaude de strontiane, le carbonate alcalin en liqueur concentrée ou même sous forme solide. Cette manière de faire empêche qu'il ne précipite de la terre alcaline encore caustique enveloppée de carbonate et échappant par suite à la réaction. D'autre part, après régénération de la strontiane, le carbonate et d'autres impuretés, notamment le sulfate, demeurent non dissous et peuvent être séparés par le filtre d'avec la lessive de strontiane. Enfin aucune perte d'alcali n'est possible (sauf par volatilisation à la cuisson du carbonate), puisque les traces d'alcalis retenues par le carbonate se retrouvent forcément dans la lessive d'une opération suivante.

En opérant sous pression, à des températures supérieures à 100°C., il est possible d'obtenir de premier jet des lessives très concentrées.

Procédé de préparation de bichromate d'ammonium. W. Majert, à Grunau. — (Br. anglais 13551, du 1er juin 1897.)

Le bichromate d'ammonium que l'auteur emploie pour la préparation d'explosifs (suivant le brevet anglais, n° 13552 de 1897) se prépare :

a) En dissolvant des quantités moléculaires de sel ammoniac et de bichromate de sodium ou de calcium dans trois parties d'eau chaude. Par refroidissement le bichromate d'ammonium cristallise.

b) En dissolvant du bichromate de calcium dans cinq parties d'eau, ajoutant une proportion équivalente de sulfate d'ammonium également dissous dans cinq parties d'eau, faisant bouillir, filtrant et évaporant à cristallisation.

Perfectionnement à la préparation du sulfate ferrique. W. Wyld « Frizinghall Chemical Works » et J. H. Cox, à Bradford (Angleterre). — (Br. anglais 8335, du 1er avril 1897.)

On fait agir l'acide sulfurique sur l'oxyde de fer à chaud. L'acide sulfureux qui se dégage peut être envoyé aux chambres de plomb.

L'acide employé est soit l'acide du Glover soit l'acide des chambres, et l'oxyde est le produit brut du grillage des fours à pyrite.

Procédé de préparation de combinaisons bromées. B. C. Hinman, à New-York. — (Br. anglais, n° 8671, du 5 avril 1897.)

Les combinaisons dont le présent brevet décrit la préparation sont spécialement destinées à dégager du brome dans les liqueurs acides employées pour l'attaque des minerais d'or. Elles sont constituées par des mélanges d'un bromate avec un chlorure ou un bromure, sans proportions fixes. On traite par exemple une lessive caustique alcaline par du brome saturé de chlore. On a :

$$Br^2 + 5Cl^2 + 12NaOH = 10NaCl + 2NaBrO^3 + 6H^2O.$$

Si la proportion de chlore est moindre que celle indiquée par l'équation, c'est un excès de bromure qui prend naissance.

Préparation de sulfate de nickel. T. Savage, à Birmingham. — (Br. anglais 9099, du 9 avril 1897.)

L'auteur attaque le nickel, brut ou purifié, par l'acide sulfurique additionné de nitrate de sodium. L'acide nitrosulfurique produit agit vivement sur le métal tandis que l'attaque par l'acide sulfurique seul est lente, demande une chaleur soutenue et reste en général très incomplète.

Procédé de préparation de borosulfates et de borophosphates. Gottlob Wendler, à Manchester. — (Br. anglais, n° 10933, du 3 mai 1897.)

On chauffe avec de l'acide sulfurique ou phosphorique un borate alcalin. On peut aussi chauffer un sulfate acide, un sulfate neutre ou un phosphate avec de l'acide borique.

Les borosulfates ou borophosphates de sodium ou de potassium ainsi obtenus sont des sels acides utilisables pour le mordançage et la teinture de la laine, la préparation de levains artificiels, de poudres pour eaux gazeuses, en général comme succédanés de la crème de tartre ou de l'acide tartrique. Ils jouissent de propriétés antiseptiques précieuses.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour produire sur les objets en terre cuite, par des moyens chimiques, des surfaces rugueuses et souffleuses. Oskar Gerlach, à La-Salle (Illinois), États-Unis d'Amérique. — (Br. allemand 98443, du 2 septembre 1897.)

Les argiles ou grès carbonatés, formés suivant les procédés céramiques habituels sont traités, éventuellement après que les bords et parties aiguës ont été a réservés au moyen d'enduits convenables, par des solutions acides. Celles-ci ramollissent la surface de l'objet et déterminent en même temps un dégagement de gaz carbonique qui soulève la terre et donne à la surface une consistance rugueuse d'aspect particulier, dont on peut tirer des effets décoratifs nouveaux. Ces surfaces sont d'ailleurs très propres à recevoir et à fixer l'émail plus solidement que les surfaces lisses.

Procédé de préparation d'une couleur minérale pouvant remplacer le blanc de plomb. Salomon Ganelin, à Philadelphie. — (Br. allemand 98341, du 29 avril 1896.)

L'auteur prépare un oxychlorure de plomb en mélangeant du sulfate, de l'oxyde de plomb et du chlorure alcalin. Le tout est empâté avec de l'eau. (On doit tout au plus obtenir ainsi un mélange de sulfate de plomb avec de l'oxychlorure). Suivant une autre recette, il traite du chlorure de plomb par de la magnésie.

Quel que soit le procédé employé pour produire l'oxychlorure, on le met en digestion avec une quantité de carbonate ou de bicarbonate alcalin en quantité telle que l'alcali en présence ne suffise pas pour fixer la totalité du chlore.

Procédé de préparation d'oxyde de fer rouge. T. T. Sill, à Flint (North-Wales) Angleterre, — (Br. anglais, n° 10509, du 27 avril 1897.)

Le présent procédé est applicable spécialement aux lessives résiduelles des usines de galvanisation, d'étamage, aux sous-produits de la métallurgie du cuivre par voie humide, en un mot à toutes les lessives qui contiennent le fer sous forme de chlorure. On traite ces liqueurs par un lait de chaux, par de la soude carbonatée ou tout autre précipitant alcalin convenable, en laissant toujours dans la liqueur un excès de fer. Le précipité est abandonné à l'oxydation à une température relativement basse et demeure exposé à l'air jusqu'à ce que toute l'humidité ait disparu. On le lave alors, pour en éliminer les sels solubles et calcine finalement à flamme oxydante.

Procédé de préparation de creusets et de coupelles. J. L. Debell, à Harlesden (Middlesex). — (Br. anglais, n° 10715, du 30 avril 1897.)

On obtient des creusets ou coupelles réfractaires en humectant de la magnésite pulvérisée avec une dissolution aqueuse ou alcoolique d'acide borique, contenant éventuellement un excès d'acide non dissous. La pâte obtenue est moulée ou formée suivant les procédés céramiques. Après avoir fait sécher les pièces, on les cuit dans un four approprié.

Pour rendre la masse calcinée plus poreuse, on peut mélanger à la pâte une certaine proportion de sciure de bois ou d'une autre substance organique.

Préparation d'un ciment résistant aux acides. J. C. Rombach et E. S. Restieaux, à Melincrethan, près Neath (Glamorganshire). — (Br. anglais, n° 12024, du 15 mai 1897.)

On mélange de la poudre d'amiante avec du silicate de sodium, en proportions convenables, en ajoutant assez d'eau chaude pour obtenir la consistance de mortier voulue. On peut remplacer en partie l'amiante par du sable siliceux, de l'alumine, voire même du plâtre et éclaircir le mortier avec de l'eau alunée.

Ce ciment est employé pour relier les briques, tubulures en grès, etc., employés pour la construction de réservoirs à acide, de bassins de décantation, etc.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de préparation d'une poudre analogue à la poudre noire. W. Greaves et E. M. Hann, à Aberaman, près Aberdare (Glamorganshire). — (Br. anglais 9111, du 9 avril 1897.)

On obtient une poudre à l'usage des mines et carrières en remplaçant dans la poudre noire une partie ou même la totalité du soufre par un oxalate, notamment par l'oxalate d'ammoniaque. On peut remplacer tout ou partie de l'oxalate par du borax ou de l'acide borique (?).

Perfectionnement à la préparation des explosifs. T. Tevley, à Kisslowodsk (district de Terek), Caucase. — (Br. anglais, n° 9535, du 14 avril 1897.)

Les nouveaux explosifs sont constitués par deux substances ou mélanges, l'un liquide, l'autre solide.

Comme comburant solide, on emploie un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse ou des deux oxydes en proportions variables suivant l'effet à produire.

La partie combustible est formée par du pétrole, de l'essence de térébenthine ou tout autre liquide

hydrocarboné, oxygéné ou non. Elle n'est ajoutée qu'au moment de l'emploi à la masse solide préalablement paquetée ou encartouchée.

Poudres chloratées pour armes à feu. A. Singleton, à Richland (Iowa). — (Br. américain, n° 610417, du 6 septembre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Les constituants des nouvelles poudres sont : sciure de bois, chlorate de potasse, sucre et paraffine.

La sciure de bois, provenant de bois tendres, doit être réduite en fine farine. On dissout d'autre part dans l'eau le chlorate de potasse et le sucre, ajoute la paraffine et la farine de bois et cuit le tout jusqu'à formation d'une masse épaisse, de consistance convenable pour être grenée. On sèche à basse température.

Autres explosifs complexes chloratés. E. A. G. Street, à Paris. — (Br. anglais, n° 9970, du 21 avril 1897.)

L'explosif consiste en un mélange de chlorate de potasse, d'huile de ricin et d'amidon. On y associe des proportions variables de nitronaphtalines, nitrobenzine ou autres composés organiques nitrés. On peut d'ailleurs remplacer l'huile de ricin par une autre huile ou graisse végétale ou animale.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Préparations de fer-albumine. Anilinoel Fabrik, A. Wulfing, à Elberfeld. — (Br. allemand 98387, du 13 mai 1897.)

Si l'on mélange une solution d'albumine d'œufs avec une solution d'un nitrosonaphtolsulfonate de fer et que l'on chauffe la liqueur jusqu'à coagulation de l'albumine, celle-ci entraîne une certaine proportion du dérivé ferro nitrosé qu'elle retient avec la plus grande tenacité.

Les préparations obtenues par ce procédé, qui sont destinées à l'usage médical, sont inodores et sans saveur, peu solubles dans l'eau, encore moins dans les liqueurs acides. Elles se dissolvent bien dans les alcalis. Le suc gastrique ne les attaque pas ; elles ne peuvent donc occasionner à l'instar de quelques préparations ferrugineuses, aucune irritation des parois de l'estomac. Elles ne sont solubilisées et assimilées que durant leur passage dans l'intestin où elles trouvent un milieu alcalin.

La proportion de nitrosonaphtolsulfonate de fer que l'on peut faire absorber à l'albumine peut être variée dans des proportions très étendues suivant la teneur en fer que l'on entend donner à la préparation.

On a opéré jusqu'ici avec les dérivés ferreux de :

α_1 nitroso-β_1 naphtol β_3 sulfonate de sodium (vert de naphtol)
α_1 naphtol β_1 nitroso α_2 sulfonate de sodium.

Procédé de préparation d'une combinaison de la pipéridine et du guayacol. Joseph Turner et C° Limited, à Queensferry Flintshire (Angleterre). — (Br. allemand 98465, du 30 décembre 1896.)

La pipéridine s'unit avec le guayacol pour donner le composé :

$$(C^7H^8O^2)^2C^5H^{11}Az$$

composé qui jouit de propriétés thérapeutiques intéressantes.

Les deux constituants s'unissent par simple mélange, soit directement, soit en présence d'un véhicule (un mélange de benzine de houille et de benzine de pétrole donne d'excellents résultats). On peut chauffer ou laisser la combinaison s'effectuer à la température ordinaire.

On purifie par cristallisation dans le mélange de benzines. Le pipéridyleguayacol est en aiguilles incolores ou prismes, souvent de grandes dimensions, moyennement solubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Il fond à 79-81°. Les alcalis et les acides le dédoublent en ses constituants.

Procédé de transformation de l'eugénol en iso-eugénol au moyen de l'éther eugénylphosphorique acide. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 98522, du 24 mars 1897.)

On a constaté que la transformation de l'eugénol en iso-eugénol s'effectue presque quantitativement lorsque l'on part de l'éther phosphorique acide de l'eugénol, ainsi constitué :

$$\begin{matrix} C^3H^5 \\ CH^3.O \end{matrix}\Big\rangle C^6H^3.O.PO\Big\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Cet éther s'obtient en chauffant l'eugénol avec l'oxychlorure de phosphore et traitant par l'eau le chlorure formé :

$$\begin{matrix} C^3H^5 \\ CH^3.O \end{matrix}\Big\rangle C^6H^3.O.PO.Cl^2.$$

L'acide phospho-eugénique (éther eugénylphosphorique acide) est un acide dibasique puissant. Il fond dans son eau de cristallisation à 46-50° ; anhydre il fond à 105°.

Chauffé avec une lessive alcaline étendue, il éprouve la transformation connue du reste allylique en reste propénylique, c'est-à-dire de :

$$-CH^2.C:CH^2 \text{ en } -CH:CH.CH^3$$

et fournit nettement l'acide phospho-iso-eugénique (acide iso-eugénylphosphorique ou éther iso-eugénylphosphorique acide).

Si l'on chauffe l'acide eugénylphosphorique avec de la potasse alcoolique, au réfrigérant à reflux, l'acide iso-eugénylphosphorique, formé transitoirement, se saponifie aussitôt en iso-eugénol et acide phosphorique.

La potasse alcoolique n'est pas indispensable pour opérer cette saponification. On la réalise en chauffant en autoclave un sel acide iso-eugénylphosphorique avec de l'eau à des températures supérieures à 150°. Le dédoublement en iso-eugénol et métaphosphate alcalin est quantitatif.

L'acide iso-eugénolphosphorique cristallise avec 1 molécule d'eau et fond à 105-106°. Anhydre il fond à 133°. C'est également un acide bibasique fort.

Procédé de préparation de l'hétéroxanthine. Addition au brevet 96925. C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand, n° 98638, du 17 octobre 1897.)

On a décrit, dans le brevet n° 96925, la préparation de l'hétéroxanthine en partant de la (7) méthyl (2-6) dichlorpurine que l'on transforme d'abord, par l'action d'une lessive alcaline étendue, en (7) méthyl (6) oxy (2) chlorpurine. Celle-ci, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, fournit l'hétéroxanthine : (7) méthyl (2-6) dioxypurine.

Nous avons reconnu depuis qu'en chauffant la méthyldichlorpurine avec de l'acide chlorhydrique, on remplace, en une seule opération, ses deux atomes de chlore par de l'hydroxyle.

Procédé de préparation de triacétonediamine et de triacétonalkadiamine. Addition au brevet 97501. Chemische Fabrik auf Actien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 98705, du 26 novembre 1896.)

Guareschi a préparé la triacétonamine en agitant de la phorone avec l'ammoniaque et après réaction expulsant l'excès d'ammoniaque par la chaleur.

Nous avons reconnu que si l'on évite de chauffer, après la réaction de la phorone sur l'ammoniaque, on isole du produit de la réaction une triacétonediamine de la composition :

$$AzH^2.\ C.\ CH^2.\ CO.\ CH^2.\ C.\ AzH^2.$$
$$\quad (CH^3)(CH^3) \qquad\qquad (CH^3)(CH^3)$$

La constitution de ce composé est analogue à celle du dérivé de l'hydroxylamine et de la phorone décrit dans le brevet 97101. Il est probablement identique à la triacétonediamine que Heintz [1] a obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone en solution sulfo-carbonique.

La réduction de la triacétonediamine par l'amalgame de sodium conduit à la triacétonalkadiamine :

$$AzH^2.\ C.\ CH^2.\ CH(OH).\ CH^2.C.\ AzH^2,$$
$$\quad (CH^3)(CH^3) \qquad\qquad (CH^3)(CH^3)$$

fondant à 106° et identique avec le produit de réduction du dérivé hydroxylamine-phorone du brevet 97501.

La triacétonalkadiamine pourra être appliquée à la synthèse d'alcaloïdes et de parfums.

Procédé de purification de l'extrait d'écorce de Quillaya. A. Kauffmann, à Asperg (Wurtemberg). — (Br. allemand 98704, du 22 octobre 1897.)

L'extrait d'écorces filtré est évaporé à une douce chaleur dans des bassines peu profondes où il abandonne une grande partie de ses résines à l'état d'incrustations. On filtre à nouveau et met en digestion avec de la poudre de zinc et de l'acide oxalique ou sulfureux.

Le sel zincique formé forme des précipités insolubles avec les substances mucilagineuses et l'hydrogène naissant achève de décolorer l'extrait.

Procédé de préparation de salicylacet-p-phénétidide. J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand, n° 98707, du 29 novembre 1897.)

L'acide salicylacétique, que le procédé de L. Limpach (brevet n° 93110) a rendu accessible à l'industrie, se combine facilement avec la p-phénétidine, suivant les indications du brevet 82105.

L'acide salicylacétique :

$$C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ O.CH^2COOH \end{cases}$$

est chauffé avec l'amine, avec ou sans véhicule, à 120° C. jusqu'à ce qu'un échantillon, prélevé dans la masse, se dissolve sans trouble dans une lessive de carbonate alcalin. Il importe de ne pas chauffer au-delà de ce point, et de ne pas dépasser sensiblement la température indiquée, sinon il se forme du diphénétidide salicylacétique, composé tout à fait insoluble.

Le salicylacet-p-phénétidide :

$$C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ OCH^2.\ CO.\ AzH.\ C^6H^4.\ O.\ C^2H^5 \end{cases}$$

cristallise en aiguilles fusibles à 182°. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant.

Bouilli avec une lessive alcaline, il régénère ses constituants.

Des études cliniques ont montré que cette combinaison, spécialement à l'état de sel sodique bien soluble dans l'eau, agit plus promptement et plus efficacement, dans les cas de sciatique, que les antipyrétiques employés jusqu'ici.

Procédé de préparation d'acétphénétidinesulfonate de sodium. F. Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 98839, du 7 février 1897.)

L'acide phénétidinesulfonique s'obtient en chauffant la phénétidine avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant. Son sel de sodium est, à l'état pur, une masse blanche, cristalline, extrêmement so-

[1] *Annalen der Chemie*, 203, p. 336.

luble dans l'eau. On chauffe ce sel au réfrigérant ascendant avec de l'anhydride acétique. Au bout de quelques heures, on élimine l'excès de réactif et débarrasse le produit de l'acétate de sodium qu'il contient éventuellement par des lavages à l'alcool fort.

L'acetphénétidinesulfonate de sodium est en masse microcristalline, blanche rosée, hygroscopique, très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Elle est destinée à remplacer la phénacétine, comme antipyrétique. Grâce à sa solubilité dans l'eau, son action est plus prompte et plus énergique.

Procédé de préparation d'acétophénonephénétidide. Valentiner et Schwarz, à Leipzig Plagwitz. — (Br. allemand 98840, du 27 novembre 1897.)

Nous avons décrit, dans le brevet 87897, la préparation de l'acétophénonephénétidide par condensation des deux constituants à la température de 135-140°. Il se forme, dans ces conditions, des composés colorants dont on ne peut se débarrasser que par des purifications fort longues.

On évite cet inconvénient en chauffant le mélange d'acétophénone et de p-phénétidine dans le vide jusqu'à la température de réaction puis, après quelque temps, poussant le feu jusqu'à distillation de l'acétophénonephénétidine formée (vers 210-212° sous 70 millimètres de mercure). On obtient ainsi un produit très pur et récupère en même temps, à peu près sans perte, l'excès des constituants non combinés.

Procédé de préparation d'alkamines instables des aminopipéridines correspondant aux bases acétoniques cycliques. C. Harries, à Berlin. — (Br. allemand 99004, du 6 août 1895.)

L'auteur du brevet a montré ([1]) qu'en réduisant la vinyldiacétonaminoxime par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique alcoolique, à froid, il se forme une p aminotriméthylpipéridine correspondant à la vinyldiacétonalkamine stable, fondant à 137-138°.

On obtient une seconde p-aminotriméthylpipéridine, correspondant à la vinyldiacétonalkamine instable fondant à 160-161° (Voyez brevet 95622) en réduisant la vinyldiacétonaminoxime en milieu alcalin, à chaud. On opère avec l'alcool amylique et le sodium, à l'ébullition.

Ces méthodes de préparation s'appliquent à d'autres oximes de bases acétoniques cycliques asymétriques. Il n'en est plus de même avec les bases symétriques ; ainsi, la triacétonaminoxime engendre par réduction, aussi bien à froid en milieu chlorhydrique qu'à chaud en liqueur alcaline la même tétraméthylaminopipéridine.

La p-aminotriméthylpipéridine formée en liqueur amylique alcaline bouillante, distille sur de la baryte caustique, sous 22 millimètres de pression, entre 82 et 84° C. L'un de ses hydrates bout sous 22 millimètres à 88-90° et se concrète à la longue en grandes tables blanches, fondant vers 20°. Cette p-aminotriméthylpipéridine conduit à la vinyldiacétonalkamine fondant à 161° (par l'action de l'acide nitreux, voyez le brevet suivant).

La même méthode a été appliquée à la préparation d'autres alkamines asymétriques instables, notamment de la valerdiacétonalkamine et de la benzaldiacétonalkamine.

Procédé de préparation d'alkamines instables des bases acétoniques cycliques. C. Harries, à Berlin. — (Br. allemand 99005, du 6 août 1896.)

On a montré, dans le brevet 99009 (précédent), que, dans des conditions de réduction déterminées, les oximes des bases acétoniques cycliques asymétriques se transforment en p-aminopipéridines correspondant aux alkamines instables. Ces p-aminopipéridines, traitées par l'acide nitreux, engendrent les alkamines instables correspondantes. Celles-ci sont identiques aux modifications instables qui prennent naissance, à côté des modifications stables, par réduction des acétonamines asymétriques dans les conditions des brevets 95622 et 96539. Les premières modifications seules se forment dans les conditions spécifiées par les brevets actuels.

Procédé de préparation de carbonates de composés phénoliques. « Chemische Fabrik von Heyden » Société anonyme, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 99057, du 24 octobre 1897.)

Pour préparer les carbonates de composés phénoliques, par exemple de l'iso-eugénol, du guayacol, du menthol, les auteurs ne font pas agir directement le gaz phosgène sur ces composés ou sur leurs sels ; ils passent par l'intermédiaire d'un carbonate alcoolique ou du carbonate d'un phénol simple, obtenu au moyen du phosgène et de l'alcool ou du phénol et chauffent l'éther chlorocarbonique ou carbonique obtenu avec le composé phénolique. En agissant directement sur ce dernier, suivant les brevets 58129-60716-61848 et 72806, on ne réussit pas à éviter des réactions accessoires du phosgène sur ces complexes altérables.

On sait que ces carbonates sont exempts de l'odeur, de la saveur forte et caustique des phénols dont ils proviennent et se prêtent, par suite, plus facilement à des usages médicaux.

Procédé pour extraire l'émétine de la racine d'ipécacuanha. William George Whiffen, à Battersea, près Londres. — (Br. allemand 99090, du 16 novembre 1897.)

Les procédés jusqu'ici employés pour extraire l'émétine de la racine d'ipéca ne conduisent qu'à un produit acide, chargé d'impuretés, notamment de céphaléïne. Ils sont, d'ailleurs, très dispendieux.

L'auteur a reconnu que l'émétine se sépare facilement de l'extrait aqueux de la racine d'ipéca sous forme de bromhydrate. Ce sel cristallise aisément, tandis que le bromhydrate de céphaléïne est très soluble et ne s'obtient qu'avec peine à l'état cristallisé ; les bromhydrates des autres alcaloïdes de la racine d'ipéca sont tous incristallisables. On arrive, par suite, à un sel chimiquement pur et neutre, après quelques cristallisations dans l'eau ou dans l'alcool étendu.

Procédé de préparation de nouveaux dérivés du guayacol. G. L. Schaeffer, à New-York. — (Br. anglais, n° 8227, du 30 mars 1897.)

L'auteur prépare de l'acide guayacolsulfonique en chauffant au bain-marie du guayacol avec de

(1) *Berichte d. deutsch. Chem. G.*, 29, p. 521.

l'acide sulfurique concentré ; la réaction achevée, on dilue avec de l'eau et isole l'acide guayacolsulfonique par les moyens connus (sel de calcium ou de baryum et déplacement par l'acide sulfurique).

L'acide obtenu est combiné avec un alcaloïde comme la quinine, la cinchonine ou autres analogues, soit en proportions voulues pour obtenir un sel neutre, soit avec la moitié seulement de l'alcaloïde pour faire un sel acide. Cette combinaison s'obtient directement, par évaporation d'une solution étendue d'acide guayacolsulfonique avec l'alcaloïde, soit par double décomposition entre un sel d'alcaloïde et un guayacolsulfonate métallique.

Les composés ainsi obtenus réunissent les propriétés antipyrétiques de l'alcaloïde avec les propriétés antiseptiques du guayacol dont ils n'ont pas l'odeur désagréable et l'action irritante.

Préparation d'un dérivé salicylique de l'anhydride gallique. Farbenfabriken « anciennement » Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais, n° 9898, du 20 avril 1897.)

On obtient un anhydride mixte, salicylique-gallique, dont la constitution probable est illustrée par la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO - O - CO \end{cases} \quad \begin{matrix} (OH)^3 \\ \end{matrix} \Big\rangle C^6H^2$$

en chauffant avec de l'oxychlorure de phosphore un mélange d'acides salicylique et gallique ou de leurs sels.

L'oxychlorure peut être remplacé par un autre chlorure de phosphore, par l'anhydride phosphorique ou par tout autre agent déshydratant.

Le produit obtenu est insoluble dans l'eau et dans les carbonates alcalins froids. Il se dissout facilement dans les lessives alcalines caustiques d'où les acides le reprécipitent inaltéré. Il est insoluble aussi dans l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid.

Procédé de préparation d'acide tribenzoylgallique. L. Landshoff et P. Meyer, à Grunau, près Berlin. — (Br. anglais 10041, du 22 avril 1897.)

Une solution d'acide gallique dans une lessive alcaline privée d'air est additionnée par petites portions de chlorure de benzoyle. On agite à chaque fois activement, et, la réaction achevée, on recueille le produit insoluble, le débarrasse par extraction à l'eau bouillante des impuretés et le purifie par recristallisation dans l'alcool.

L'acide tribenzoylgallique :

$$HO^2C.\ C^6H^2 \begin{cases} O.\ CO.\ C^6H^5 \\ O.\ CO.\ C^6H^5 \\ O.\ CO.\ C^6H^5 \end{cases}$$

est en cristaux blancs, inodores et sans saveur, insolubles dans l'eau. Il résiste à l'action de la pepsine, des ferments salivaires et de l'acide chlorhydrique ; mais il est décomposé par le suc pancréatique.

Procédé de préparation d'anesthésiques locaux. Société chimique des usines du Rhône, ancienne Société Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. anglais, n° 10594, du 28 avril 1897.)

Pour rendre plus durable l'action des anesthésiques locaux comme les chlorure d'éthyle, de méthyle ou autres liquides très volatils, les auteurs y dissolvent de petites quantités d'eucaïne ou de cocaïne.

Procédé de préparation d'albumines végétales solubles. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. anglais, n° 11513, du 8 mai 1897.)

Les tourteaux dont on a extrait les huiles par expression, par exemple les grignons de semence de coton, sont finement moulus et débarrassés, du reste, de substance grasse par extraction au moyen d'éther, de ligroïne ou d'autres solvants analogues. Après en avoir éliminé les traces de solvant, par exposition dans une étuve à vide, on délaie la poudre dans l'eau chaude (vers 60° C.) et ajoute une proportion d'alcali suffisante pour dissoudre la matière albuminoïde. On filtre, concentre et achève d'évaporer à sec dans le vide.

On peut employer, pour solubiliser l'albumine, de l'ammoniaque en excès. On déplace l'albumine de la liqueur par un acide et reprend le précipité par de la soude caustique à dose convenable pour évaporer à sec comme ci-dessus.

Les préparations albuminoïdes ainsi obtenues sont solubles dans l'eau chaude ; leur goût et leur odeur ne sont pas désagréables.

Perfectionnement à la préparation des albumines pour l'industrie. P. G. Sanford, à Londres. — (Br. anglais, n° 12449, du 20 mai 1897.)

La conservation des préparations d'albumine pour l'impression sur étoffes, la décoloration des extraits tanniques, etc., est assurée par l'adjonction de fluorures ou de borofluorures solubles. On mélange l'albumine d'origine animale ou végétale avec du fluorure d'ammonium, du borofluorure (fluoborate) d'ammonium, de sodium ou de potassium, étend d'eau à consistance convenable et soumet à la dialyse à la température de 25-30° C.

Ce résidu est recueilli et séché en couche mince dans une étuve à vide.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication des ortho et paraamidobenzylidénaniline, de leurs homologues et de leurs acides sulfoniques ainsi que de préparation des aldéhydes o-et p-amidobenzyliques à l'aide de ces corps, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — (Br. 277774. — 9 mai 1898. — 26 août 1898.)

Objet du brevet. — Action des sulfures de sodium et du soufre sur les nitrobenzylanilines et leurs sulfos. Les amidobenzilidène bases obtenues ou leurs sulfos fixent une molécule d'eau pour donner l'amidoaldéhyde correspondante.

Description. — Exemple : *Paraamidobenzylidénaniline.* On prend 114 parties de paranitrobenzylaniline, on les dissout dans 400 parties d'alcool et additionne d'une solution de 120 parties de sulfure de sodium ($Na^2S + 9 H^2O$) et 32 parties de soufre dans 500 parties d'eau. La masse s'échauffe et devient jaune rouge intense. On active la réaction en chauffant à une douce ébullition. La réaction est terminée au bout de deux à trois heures. On distille l'alcool, lave à l'eau, et la paraamidobenzylidéneaniline, qui est une huile jaune rouge épaisse, se polymérise assez rapidement quand on la laisse en repos ; en ajoutant un acide, elle se solidifie en donnant une pâte cristalline qui représente le produit de polymérisation rouge de la paraamidobenzaldéhyde. Pour obtenir l'aldéhyde non polymérisée, on soumet à la distillation avec la vapeur d'eau la base obtenue : mais, ce procédé applicable à l'aldéhyde ortho ne convient pas pour le dérivé para.

Pour isoler l'aldéhyde para, on traite, par exemple, 50 paties de paramidobenzylidénaniline par 100 parties d'une solution de bisulfite à 45 °/₀. puis on distille pour enlever l'aniline ou son homologue. Le produit restant dans la cornue est filtré, puis chauffé avec un peu d'alcali ou de carbonate. Une partie de l'aldéhyde se précipite ; on filtre, le gros de l'aldéhyde passe à la filtration sous forme d'une huile jaune qui se solidifie bientôt.

Perfectionnements dans la production des dérivés sulfonés des huiles minérales ou autres hydrocarbures analogues, par Helmers, rep. par Blétry. — (Br. 277878. — 12 mai 1898. — 1er septembre 1898.)

Objet du brevet. — Perfectionnements ayant pour but de désodoriser le produit qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'ichthyol. Le principe odorant ne peut s'enlever par distillation car l'ichthyol se décompose ; or ce principe est la partie la plus oxydable du produit. Il suffit de 1/3 de kilogramme d'oxygène pour enlever l'odeur de 100 kilogrammes d'ichthyol. L'eau oxygénée suffit à ce résultat.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes d'ichthyolammoniumsulfonate 7,5 kil. d'eau sont additionnés de 2,5 kil. de solution d'eau oxygénée à 3 °/₀ de son poids d'eau oxygénée pure. On laisse reposer 24 à 48 heures ; puis on verse le mélange dans une bassine et on concentre à chaud pour enlever l'eau. Enfin, on redissout, neutralise avec l'ammoniaque et concentre à 10 kilogrammes.

Perfectionnement dans la fabrication du phosphore, par Jacob et Bradley, rep. par de Mestral. — (Br. 277789. — 10 mai 1898. — 29 août 1898.)

Objet du brevet. — Décomposition des matières phosphatées par le charbon au four électrique donnant un courant de 25 à 50 kilowatts. Les meilleures proportions sont 310 parties de phosphate de chaux et 200 parties de charbon, le tout bien pulvérisé ; le phosphore distille, il est rouge.

Production de cinnamylmétacrésol, par Kalle et Cᵒ, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 277854. — 29 avril 1898. — 1er septembre 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'oxychlorure de phosphore sur un mélange d'acide cinnamique et de crésol en solution dans le toluène.

Description. — 25 kilogrammes de métacrésol, 35 kilogrammes d'acide cinnamique sont dissous dans le toluène et on ajoute 20 à 25 kilogrammes d'oxychlorure de phosphore. On chauffe à 110°-120° C au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille le toluène, on laisse refroidir, on purifie le produit par recristallisation. P.F. = 65°C.

Procédé de fabrication des homologues des éthers alcoylés de la pyrocatéchine, par Kalle et Cᵒ, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 278013. — 14 mai 1898. — 6 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer en solution sulfurique les dérivés diazoïques des amidocrésols.

Description. — Exemple : Diazoter en solution sulfurique 151 kilogrammes d'éther éthylique du métaamidoparacrésol, faire couler la solution dans 450 litres d'eau additionnés de 1100 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. On chauffe à 135°-140° C. On obtient l'éther de la pyrocatéchine. Il fond à 58°.

Méthode de traitement de la cellulose, par Basset, chimiste, 58, rue Truffaut (Paris). — (Br. 278061. — 18 mai 1898. — 8 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la transformation de la cellulose en dextrine, glucose et alcool.

Description. — Traiter la cellulose par l'acide sulfurique de 1.037 à 1.180 de densité (5° à 22°B) à une température variant de 50° à l'ébullition suivant le but cherché en procédant progressivement pour enrichir les liquides et épuiser les matières.

Nouveau procédé de fabrication d'un produit dérivant du tannin, par SOCIÉTÉ DITE ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278076. — 18 mai 1898. — 8 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de la gélatine tannique sèche.

Description. — Le précipité obtenu en traitant 10 litres d'une solution de gélatine à 1 % à l'aide de 2 litres de solution de tannin à 5 %, est isolé par le filtre, lavé et pressé. Puis, on broie la masse que l'on étend en couches minces et laisse à la température ordinaire 24 heures. Au bout de ce temps, le produit ne fond plus au bain-marie, on le chauffe à 150°C pour éliminer les traces d'eau.

Procédé de fabrication d'acides o- et p-nitrobenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues, par SOCIÉTÉ COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 278089. — 18 mai 1898. — 8 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'acide sulfurique concentré et même fumant sur la nitrobenzylaniline.

Description. — Dans une solution de 85 kilogrammes d'acide o- ou paranitrobenzylaniline ou autre en proportion équivalente dans 170 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, faire couler lentement, à la température du bain-marie, la quantité d'acide sulfurique sous forme d'acide fumant (52 kilogrammes d'acide fumant à 60 %). La sulfonation est terminée en 2 à 4 heures. On laisse refroidir on dilue dans l'eau glacée, le sulfo se précipite. On le purifie par les procédés ordinaires.

Procédé de fabrication d'un nouveau genre de celluloïd, par SOCIÉTÉ HAGEMANN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278092. — 20 mai 1898. — 9 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Précipitation d'hydroxyde métallique tel qu'alumine au sein d'une solution de nitrocellulose contenant 50 % de cellulose nitrique dissoute dans l'acétone.

Procédé de purification des alcalis caustiques, par CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 278186. — 23 mai 1898. — 13 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des alcalis caustiques, par la dialyse de solutions très concentrées.

Procédé de réduction électrolytique du nitrobenzène, du nitroanisol et des nitranilines ainsi que leurs homologues en azoïques, hydrazoïques, etc., par les professeurs ELBS et WULFING, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278587. — 4 juin 1898. — 23 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'électrolyse les dérivés nitrés en solution alcoolique, cétonique, aqueuse, en rendant conducteur le liquide cathodique au moyen de sels alcalins organiques appropriés et en maintenant la densité du courant beaucoup plus élevée pendant la réduction en azo que pendant la réduction en hydrazo.

Description. — *Exemple* : Dissoudre à chaud 1 kilogramme d'o-nitrotoluène et 1,4 de kilogramme d'acétate de sodium dans 8 kilogrammes d'alcool à 70°. Mettre cette solution dans le compartiment cathodique, et, à la température d'ébullition, faire arriver un courant d'abord de 780 ampères-heures de densité de 1000 à 1600 ampères par mètre carré. On obtient la réduction en azotoluène, puis on porte le courant à 200-210 ampères-heures, à une densité réduite de 200 à 210 ampères par mètre carré. On distille en partie l'alcool On obtient après refroidissement l'o-hydrazotoluène cristallisé presque pur à raison de 85 % du rendement théorique. Si on interrompt après l'arrivée du courant de 780 ampères-heures, on obtient de l'o-azotoluène à raison de 90 % de la proportion théorique.

Nouveau procédé de production de dérivés de l'acétamide, par SOCIÉTÉ ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278665. — 7 juin 1898. — 28 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Action de sels alcalins ou de phénols substitués ou d'acides carboxyliques aromatiques sur la chloroacétamide.

$$XOM + ClCH^2COAzH^2 = MCl + XOCH^2COAzH^2.$$
$$XCOM + ClCH^2COAzH^2 = MCl + XCOOCH^2COAzH^2.$$

Description. — *Exemple* : 9,4 kil. de phénol sont chauffés pendant 6 heures au bain-marie et au réfrigérant ascendant avec 17,6 kil. d'alcool à 99 %, 19 kilogrammes de potasse en solution à 29 % et 9,35 kil. de chloracétamide. On ajoute 200 litres d'eau, on rend la solution fortement alcaline avec de la lessive de potasse, on sépare par le filtre les cristaux déposés, on lave à l'eau, fait cristalliser après traitement par le charbon animal. Lamelles incolores fusibles à 101°-102°, identiques avec la phénoxyacétamide de Fritzsche en partant de l'éther phénoxyacétique.

TEINTURE. — APPRET. — IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé de teinture et d'impression en indigo, par ELBERS, rep. par BRANDON. — (Br. 274053. — 14 janvier 1898. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de fixer l'indigo quantitativement et sans réduction préalable sur les fibres de coton et consistant à combiner l'indigo à l'état finement pulvérisé avec une quantité relativement grande d'huile végétale ou animale, à transporter cette combinaison après l'avoir assez épaissie sur les fibres de coton soit par impression, soit par immersion et à vaporiser ensuite la matière,soit pendant un temps assez long (plusieurs heures) sous faible pression,soit pendant un temps court sous pression allant jusqu'à une atmosphère.

Description. — *Exemple* : *Impression en tons gris.*— 100 grammes d'indigo à 20 %, indigo raffiné ou artificiel de même force, finement pulvérisé, 200 grammes d'huile d'olive, 700 d'une solution épaisse d'amidon et de gomme adragante. On imprime sur tissu de coton blanchi. On vaporise 3 à 4 heures sous 0,1 atmosphère de pression, puis on dégomme et savonne.

Teinture en gris. — La matière est passée au hot-flue avec 100 grammes d'indigo à 20 °/₀, 200 d'huile de ricin acide et de la soude, 700 grammes de solution de gomme adragante ; vaporiser deux heures sous 0,7 à 1 atmosphère.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 274053, du 14 janvier 1898). — (18 mars 1898, 30 juin 1898.)

Objet du brevet. — On augmente la solidité des tons si après vaporisage et dégommage, on soumet à l'action de la vapeur d'eau sous pression relativement élevée, mais, il faut tout d'abord débarrasser l'étoffe de l'épaisissant par lavage et maltage.

Description. — Le coton préparé à la manière ordinaire est imprimé avec 960 à 900 grammes d'épaississant, 20 à 50 d'indigo à 20 °/₀, 20 à 50 d'huile d'olive. Après un premier vaporisage de 2 heures sous 1 atmosphère de pression, on lave et malte, puis on vaporise 1 heure à une demi-heure sous 0,7 de pression.

Perfectionnement dans le procédé qui consiste à imprégner les tissus et matières perméables, par Société dite The Publishing and Trading Syndicate Limited, rep. par de Mestral. — (Br. 274294. — 22 janvier 1898. — 6 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner ou enduire de cellulose liquide de consistance huileuse à une température de 16° à 17°C.

Nouveau système de teinture multicolore ombrée dit : « Spectalographe », par Société Stückfarberei, Zurich, rep. par Freydier Dubreul. — (Br. 274791. — 7 février 1898. — 23 mai 1898).

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par l'emploi d'une série d'injecteurs à vapeur et d'une série de réservoirs à couleur correspondants dont le contenu est projeté contre l'étoffe de manière à ce que les couleurs lancées par les injecteurs arrivent à se fondre entre elles de manière à donner l'illusion de couleurs spectrales.

Certificat d'addition du 10 février 1898. — Au précédent brevet (274791.) — 25 mai 1898.

Objet du brevet. — Extension du procédé à tous les corps susceptibles de recevoir une projection de couleur tels que papiers pour tapisserie, ou autres, toiles cirées, cartonnages, etc.

Procédé pour obtenir des nuances double face sur les étoffes en tous genres, par Société Stückfarberei-Zurich, rep. par Freydier-Dubreul. — (Br. 274792. — 8 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer alternativement le tissu sur chacune de ses faces par un bain à la règle composé d'une pâte à la gomme adragante dans laquelle on mélange la couleur que l'on veut produire. Pour obtenir des teintes bien unies, il est nécessaire d'introduire la matière colorante dans la pâte au moment de la cuite de cette dernière et de la malaxer sans interruption pour que le mélange soit parfait.

Procédé d'impression des objets en matières imperméables, par Hœnflein, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 274864. — 9 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tendre les objets et à les asperger d'essence de térébenthine ou d'alcool et après impression à les saupoudrer de craie d'Espagne ou de talc, soumettre au lavage, après quoi on les enduit d'un vernis laque résistant aux intempéries.

Procédé perfectionné d'impression sur tissus, par Société Silver Spring Bleaching and Dyeing C°, rep. par Blétry. — (Br. 275027. — 15 février 1898. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un dessin de fond noir ou autre fond sombre sur les tissus et à imprimer aussi sur le tissu un dessin de couleur relativement claire, dont les figures ne concordent pas ou ne s'adaptent pas aux figures du fond sombre, de telle sorte que les figures dont se compose le dessin de couleur claire ne se montrent pas dans leur ensemble sur l'étoffe finie, mais seulement par fraction, les parties variables des figures en couleur claire étant oblitérées ou cachées par le dessin de fond noir ou sombre.

Procédé permettant de donner au coton l'aspect de la soie par mercerisage sous tension, par Thomas et Prevost, rep. par Chassevent. — (Br. 275141. — 18 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le coton, spécialement le coton à mailles serrées à longue mèche filée et retordue, à une tension très forte, après mercerisage.

Procédé d'imitation par impression des tissus beiges ou Vigoureux dénommés « Elly-Beige », par Hirsch, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 275145. — 18 février 1898. — 12 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer des tissus bruts, blanchis ou préalablement teints au moyen de cylindres gravés convenablement, de manière à produire d'une part des effets de chaîne et d'autre part des effets de trame qui dans leur ensemble présentent l'aspect d'un tissu beige ou Vigoureux.

Emploi des alcools dans les mordants de noir d'oxydation pour protéger les fibres textiles, par Marot et Bonnet. — (Br. 275169. — 19 février 1898. — 2 juin 1898.)

Procédé de production et fixation simultanée sur fibres des matières colorantes du groupe des quinones oximes, par Kalle et C°, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 275705. — 8 mars 1898. — 17 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer le tissu avec un mélange de phénol et d'acide organique ou avec le sel acide d'un acide inorganique capable de libérer l'acide nitreux et avec un mordant approprié pour la matière colorante à fixer, sécher, faire passer en bain très chaud de nitrite ; ou bien à foularder avec une solution de nitrite, sécher et imprimer.

Description. — Exemple : Imprimer l'étoffe avec : Résorcine 46 parties, sulfate de fer 58, acide tartrique 62, épaississant approprié 834. L'étoffe circule sur des plaques chauffées et traverse une solution de nitrite à 5 %, par exemple ; on lave et sèche. Nuance vert vessie. — 2° α-naphtol 50, acétine 141, sulfate de fer 50, acide tartrique 3, épaississant avec eau 706. Nuance vert olive. — 3° Foularder avec résorcine 20, acétate de fer à 12°B. 200, acide acétique à 7°B. 100, eau 280, british gum 400. Vert vessie très bleuâtre et foncé.

Nouveau procédé de teinture des poils en fourrures, par Bertram, rep. par Chassevent. — (Br. 276317. — 25 mars 1858. — 6 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Traiter les poils par l'hyposulfite de soude, puis par un chromate et introduire dans une solution froide de substances oxydables.

Description. — Traiter à une température de 25°C. environ par une solution d'hyposulfite à 20°B, puis dans une solution de chromate additionnée de 2 à 5 grammes d'acide. La fourrure teinte en jaune par ce traitement est passée à 90°C. dans une solution de phénylènediamine (para) à 5 ou 10 grammes par litre.

Procédé pour augmenter le brillant des fils retors et tissus mercerisés, par Gassner, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 276512. — 30 mars 1898. — 11 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Étirer les fils à l'état humide et les maintenir tendus pendant la dessication.

Procédé pour produire sur la fibre préparée ou non avec des phénols les combinaisons de tannin, d'antimoine ou de chrome des matières colorantes contenant le groupe quinone amide en partant de leurs composés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune — (Br. 276555. — 31 mars 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre, soit seuls, les sels des combinaisons nitrosées des bases aromatiques secondaires ou tertiaires ou des amidophénols alcoylés, soit en les mélangeant avec des phénols, des acides oxycarboniques, des bases aromatiques ou des extraits colorants naturels en présence d'acides, en épaississant le mélange de la manière ordinaire, en ajoutant, suivant la nature du colorant à produire, du tannin ou un sel métallique comme acétate de chrome, en imprimant ensuite sur les tissus les chaînes, les fils étant préparés au phénol ou non, en lavant, séchant et vaporisant, on produit les couleurs au tannin par un bain d'antimoine, et les couleurs au chrome en lavant et savonnant.

Description. — Exemple : Sur fond β-naphtol. — Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline (sec) 20 grammes ou nitrosodiéthylaniline (sel double de zinc) 25 grammes, acide acétique à 8°B. 100, acide tartrique 50, solution de tannin 1 : 1, 60, épaississant 400. Porter à 1000 grammes avec de l'eau. — Bleu.

Sur etoffe non préparée. — Résorcine 11, chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sec 1 gramme, acide acétique à 8°B. 100, acide tartrique 20, tannin à 1 : 1, 60, épaississant 400 ; faire 1000 grammes avec de l'eau. — Vert olive.

3° Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline 20, extrait de fustet 36°B. 150, acide tartrique 20, acétate de chrome 20°B 150, épaississant 400, faire 1000 avec de l'eau.

4° *Noir.* — Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline (sec) 25, extrait de campêche à 30°B. 200, acide tartrique 20, acétate de chrome à 30°B. 150, épaississant 400 ; faire 1000 grammes.

Procédé perfectionné pour la teinture avec le noir dit : « Noir-Vidal » et autres colorants du même groupe, par Société Hoelke et C°, à Barmen (Allemagne), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 276612. — 2 avril 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre le coton, puis à le soumettre à un bain oxydant, puis à l'action de l'air humide.

Description.— Lever le coton du bain bouillant par petites portions (pour écheveaux de 1 kilogramme), tordre rapidement en plusieurs fois pour éviter les taches, puis soumettre le coton préalablement chromé en liquide acide, ou passé au chlorate ou passé en vanadate, à une oxydation complémentaire dans l'air humide à 40°-65°C., pendant une à deux heures ; puis on lave, on savonne et avive à l'acide acétique.

Procédé perfectionné pour soumettre les fibres ou tissus à un mordant, passer au tannin, puis au chrome, par Oakes, à New-York, rep. par Fayollet. — (Br. 276689. — 5 avril 1898. — 16 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de soumettre les tissus ou fibres passés en bain tannant à l'action d'une solution chromée.

Description. — Dissoudre 12 kilogrammes d'extrait de sumac commercialement pur dans suffisante quantité d'eau, y tremper 50 kilogrammes de fibres ou tissus. La température du bain peut varier de la température ordinaire à l'ébullition, la durée d'immersion de quelques minutes à 24 heures. Essorer pour enlever l'excès de solution, puis tremper dans une solution chromée.

Procédé d'imperméabilisation et son application aux étoffes, tissus, papiers, plumes (?) fourrures, etc., par Olivier, rep. par Blétry. — (Br. 276842. — 9 avril 1898. — 21 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Passer les étoffes dans une solution de paraffine, cire, caoutchouc, etc.

Procédé pour imperméabiliser les matières textiles, fibres, tissus, etc., par Lamy, rep. par Josse. — (Br. 276947. — 13 avril 1898. — 25 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation consistant à tremper les tissus dans un bain de savon de résine, puis dans une solution d'alun, de sulfate de zinc, de magnésie, puis en bain de carbonate de soude.

Description. — On passe les substances dans une solution de savon de résine, faite avec 2 parties de résine, 1 partie de carbonate de soude, à raison de 5 à 6 grammes par litre, puis on trempe dans un

bain fait avec 10 grammes d'alun, 10 grammes de sulfate de zinc et 10 grammes de sulfate de magnésie par litre ; on laisse dix minutes, puis on passe dans une solution de carbonate sodique à 2 grammes par litre.

Procédé de mordançage du coton pour les couleurs à base de chrome, par HABER, rep. par JOSSE. — (Br. 277182. — 20 avril 1898. — 2 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à charger le coton d'un oxyde hydraté ou d'un carbonate ou d'un tannate alcalino-terreux.

Description. — Etirer 100 kilogrammes de coton dans l'eau claire, exprimer, après rinçage faire bouillir 2 heures avec une solution de 12 kilogrammes de fluorure de chrome.

2° Opérer comme ci-dessus, exposer le coton passé en lait de chaux à l'action de l'air pour carbonater la chaux et passer enfin en chrome.

3° Mordancer le coton avec 10 kilogrammes de tannin ou une quantité équivalente d'extrait de sumac ou autre, passer en eau de chaux et ensuite en chrome.

Procédé de fixation de couleurs d'interférence sur papier étoffe ou autres matières, par JANNIN, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 277191. — 20 avril 1898. — 3 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer les couleurs d'interférence sur les étoffes et autres matières au moyen d'un collodion spécial qu'on étend sur l'eau.

Description. — La formule de ce collodion est la suivante : Coton nitré, 1 partie ; acétate d'amyle, 10 parties ; camphre, 1/2 partie ; huile 1/2 partie.

Procédé d'application de colorants azoïques primaires et leur fixation sur fibres en teinture et en impression, par SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE COULEURS D'ANILINE RUCH et Cie, à Pantin (Seine) et Drs NUTH et GASSMANN. — (Br. 277313. — 23 avril 1898. — 6 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'emploi en teinture des corps qui n'ont pu être utilisés jusqu'à présent, dérivant d'une molécule d'une paradiamine copulée avec deux molécules de résorcine, par suite de leur insolubilité et vu la sensibilité des teintures obtenues avec un acide. On peut teindre aisément les fibres végétales directement avec ces corps, soit en appliquant le colorant en pâte finement divisée et teignant en bain de carbonate sodique et de sulfate de soude, soit en dissolvant le colorant insoluble dans de la soude caustique, puis teignant en présence de sulfate de soude. Les teintures obtenues sont essorées, puis, passées par un bain contenant un sel diazoïque quelconque. Le diazoïque est dérivé d'une amine non sulfonée et non carboxylée.

Description. — Préparer un bain monté avec 10 $^0/_0$ d'une pâte très fine à 20 $^0/_0$ de benzidine disazo-résorcine et 5 $^0/_0$ de carbonate sodique. Entrer le coton ou la fibre végétale, faire bouillir une heure et demie, essorer, passer ensuite par un bain de composé diazoïque soit par une solution de β-diazo-naphtaline, à raison de 20 grammes par litre, par exemple, et laver à fond.

Procédé et composition pour l'imperméabilisation des étoffes, matières textiles de toutes sortes, papier, etc., par GOUJON et BOURGEOIS, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 277392. — 26 avril 1898. — 11 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation par précipitation des sels insolubles dans les fibres des étoffes et dans le papier, et tout spécialement des sels insolubles de zinc, de magnésie, de manganèse en milieu neutre ou alcalin, et cela par l'addition ou non de composés alcalins et alcalino-terreux basiques.

Procédé de teinture à l'aide de matières colorantes teignant le coton sans mordants, par SOCIÉTÉ DITE ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278282. — 25 mai 1898. — 16 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner la matière à teindre à la température ordinaire d'une solution de matière colorante alcalinisée à l'alcali caustique et à laisser reposer pendant quelque temps également à la température ordinaire. Le colorant étant fixé sur la fibre, éliminer l'excès d'alcali par lavage.

Description. — Faire un bain avec 10 grammes de bleu Chicago à 6°B. dans un litre d'eau et 100 grammes de soude caustique à 22°B., foularder les pièces enroulées humides, reposer 1 heure, enfin rincer soigneusement et sécher. Ce procédé est applicable à tous les colorants teignant le coton sans mordants, ainsi qu'à des mélanges de ces colorants.

Procédé de production d'articles imprimés et teints à l'indigo, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 278376. — 27 mai 1898. — 20 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Impression à l'indigo sur étoffes non préparées avec un agent réducteur, consistant à imprimer sur l'étoffe une masse ne contenant que de l'indigo et de l'alcali ou bien ces deux substances en présence d'un des épaississants usités, à vaporiser et à laver à l'air avec de l'eau. On fait l'épaississant avec de la dextrine, de la gomme adragante, de l'amidon grillé. Il est avantageux de bien sécher, après l'impression, et de vaporiser assez longtemps.

Description. — On prend : eau, 170 grammes ; amidon grillé jusqu'à couleur foncée, 100 grammes ; faire une pâte, ajouter en remuant 500 parties de soude caustique à 45°B. Chauffer à 75°C. pendant un quart d'heure environ ; après quoi, on fait passer à travers un tamis fin. A 850 grammes de cet épaississant, on ajoute 150 à 200 grammes d'indigo à 20 $^0/_0$. Après avoir chauffé quelques minutes à 40-45°, afin de rendre la masse suffisamment liquide, on ajoute de l'eau de manière à compléter 100 kilogrammes. Les articles imprimés avec ce mélange sont séchés à 60°C., le mieux pendant 2 heures. On les enveloppe ensuite dans des draps secs et on vaporise pendant une heure à 1 1/4 d'atmosphère ; finalement on lave à l'eau courante. (Voir plus haut le brevet Elbers).

Procédé pour la mercerisation du coton, par SCHADE VON WESTRUM, à Magdebourg, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 278600. — 4 juin 1898. — 26 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à merceriser le coton tendu sur un cadre, puis à saturer l'alcali par l'acide carbonique.

Procédé pour imperméabiliser les textiles, le papier et le bois, et pour les garantir des taches d'eau et des mites, par RUDOLF, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 273803. — 5 janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières par des hydrocarbures, de la stéarine, de la palmitine, ainsi que par leurs combinaisons métalliques.

FILATURE

Procédé pour merceriser des écheveaux de fil de coton (1), par C. JENTSCH, à Seitfhennersdorf (Saxe), rep. par BOUDART. — (Br. 274483. — 29 janvier 1898. — 12 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'éviter le changement de position des fils par rapport aux supports. A cet effet, on emploie des châssis de la forme la plus simple.

Procédé de blanchiment des textiles, cotons écrus, par COIPAR, rep. par BLÉTRY. — (Br. 274619. — 2 février 1898. — 16 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les tissus dans l'orge germée en maintenant la température à 45-55°C.

Description. — On prend 100 grammes d'orge pour un hectolitre d'eau. On passe ensuite dans une lessive Brentin faite avec 1 kilogramme de lessive Brentin pour 50 litres d'eau, on fait bouillir une heure; puis on passe dans un bain de chlorure fait avec un litre d'eau de javel à 15° pour 50 litres d'eau; rincer à 50°-60°, puis à l'eau froide.

Procédé de fabrication d'une soie artificielle, par WOLTERECK, à New-York, rep. par GUDMAN. — (Br. 275365. — 25 février 1898. — 6 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir le coton d'une couche de cellulose, puis à faire coaguler la cellulose. La cellulose peut être dissoute dans le réactif de Schweitzer.

Amélioration des fibres, fils, tissus végétaux par leur traitement au moyen d'une solution alcaline de soie avec récupération de la potasse, par UNGNAD, chimiste, à Berlin Rindorf (Allemagne). — (Br. 276143. — 21 mars 1898. — 28 juin 1898.)

Objet du brevet. — Traiter la fibre végétale par une solution alcaline de soie, enlever l'excès et traiter par l'acide carbonique ou par le bicarbonate de potasse.

Procédé et appareil perfectionnés pour enlever la matière gommeuse et autres des fibres végétales, par THE VEGETABLE TEXTILE FIBRE SYNDICATE LIMITED, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 276318. — 25 mars 1898. — 6 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le textile à l'action d'un bain de savon alcalin et additionné de glycérine.

Description. — On prépare une solution en dissolvant 9 kilogrammes de soude caustique dans 36 litres d'eau, laisser refroidir à 27°C., puis fondre 5 kilogrammes de suif ou graisse exempte de sel à une température de 49°C., mélanger exactement, laisser reposer 24 heures, jusqu'à saponification, ajouter 45 kilogrammes de graisse fondue et 136 litres d'eau, 13,500 kil. de glycérine, émulsionner. Prendre 30 à 60 grammes de cette solution par litre d'eau pour former la liqueur dissolvante qu'on doit employer. Pour enlever la gomme des fibres, on fait l'opération sous pression de vapeur dans un digesteur.

Echardonnage chimique de la laine, par ROUSSEL et LEFÈVRE, rue de l'Epeule, à Roubaix. — (Br. 276327. — 26 mars 1898. — 6 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Passer la laine dans un bain d'acide sulfurique de 3° à 6° environ à travers des cylindres garnis de laine, puis sécher à fond sur des cylindres garnis de cuir chauffés à la vapeur. Passer ensuite entre des cylindres broyeurs pour broyer le chardon, laver à l'eau ou à l'eau alcaline.

Perfectionnement dans la fabrication des fibres textiles avec de la cellulose, par DREAPER, chimiste, à Braintrie et TOMPKINS, chimiste, à West-Dulwich, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 277309. — 23 avril 1898. — 6 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des fibres textiles par dissolution de la cellulose dans le nitrate ou le chlorure de zinc ou autres convenables.

Description. — La cellulose est dissoute dans une solution basique de nitrate ou de chlorure de zinc ou d'autres sels de zinc convenables ou d'un mélange de ces sels en solution d'un poids spécifique de 1.85 chauffée à 90°C. et à laquelle on a ajouté une faible proportion d'un sel soluble de baryum, de strontium ou de calcium. Le but de cette addition est d'augmenter la résistance des fibres précipitées subséquemment.

---

(1) Nous suivons dans la classification de nos brevets celle suivie par le bulletin officiel du Ministère du commerce. Que le lecteur ne soit pas étonné de voir des brevets ayant le même but, placés tantôt dans une classe, tantôt dans une autre.

BOISSONS

Nouveau produit pour infusion dit « La dattine », par Pinard, rep. par De Mestral. — (Br. 296098. — 19 mars 1898. — 28 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sécher les noyaux de dattes recouverts de leur membrane nacrée, à torréfier, réduire en poudre. Sert à faire des infusions, surtout par addition de café en poudre.

Fabrication d'une eau de table, par Société dite The Waukesha Water Company. — (Br. 278484. — 1er juin 1898. — 22 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Eau de table borolithinée et carbonatée.

Description. — On additionne 2,268 gr. de carbonate de lithine, 0,972 gr. d'acide borique, à 4,543 lit. d'eau, puis on sature d'acide carbonique.

ALCOOL. — ETHER. — VIN. — VINAIGRE

Nouveau procédé de fermentation des matières amylacées, par Dr Effront, à Bruxelles, rep. par Thirion. — (Br. 276496. — 30 mars 1898. — 11 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fermentation intégrale des jus dextrinés au moyen de levures spéciales, qui consiste à faire fermenter la levure sur un moût préparé d'une solution sucrée contenant des cendres de levure et des sels minéraux tels que du nitrate de potasse, et addition d'aldéhyde après stérilisation.

Description. — Culture préparatoire. — 10 litres de solution sucrée à 15 $^0/_0$, 5 grammes de cendres de levure 4 grammes de nitrate de potasse ; on stérilise à 100°C., une heure. On ajoute, après refroidissement 2 grammes d'aldéhyde et 150 grammes de levure pure. On fait fermenter à 25°C., jusqu'à ce que la moitié du sucre ait disparu, on filtre et on récolte 150 grammes de levure. On recommence avec un nouveau moût de même composition. Après 40 ou 50 cultures, lorsque la levure commence à fermenter très vite et se montre très vigoureuse, renforcer graduellement la dose de nitrate et d'aldéhyde avec la même proportion de sucre et de levure. La dose de nitrate est augmentée de 2 grammes et celle d'aldéhyde d'un gramme pour chaque opération. Mais ce n'est que lorsque la fermentation devient régulière qu'on passe à 8 grammes de nitrate et 4 grammes d'aldéhyde. L'augmentation s'opère graduellement au fur et à mesure que la levure s'acclimate jusqu'à ce que l'on emploie pour 10 litres de solution sucrée, 50 grammes de nitrate et 40 grammes d'aldéhyde, proportions qui terminent la première période d'acclimatation. Arrivée à ce degré d'acclimatation la levure peut être cultivée dans des moûts contenant des dextrines et c'est son acclimatation avec des dextrines de plus en plus fortes jusqu'aux dextrines pures qui marque la seconde période, que l'on commence de la façon suivante :

Seconde période. — Dans 6 litres d'eau à 70°C., on dilue 1,5 kil. d'amidon, puis, on ajoute une infusion de malt provenant de 15 grammes de malt. On maintient ce mélange à 68° pendant une heure et on amène le tout à 9 litres en ajoutant 4 litres de solution sucrée à 15 $^0/_0$ avec 5 grammes de cendres de levure, et 50 grammes de nitrate de potasse. On neutralise et ajoute 40 grammes d'aldéhyde et 150 grammes de levure acclimatée à la première période et on laisse fermenter 24 heures. Ensuite on prélève 4 litres d'un moût qu'on fait fermenter à nouveau dans 7 litres d'un moût dextriné comme ci-dessus. Après répétition de passage dans ce moût dextriné et renouvelé toutes les 24 heures, on réduit la proportion de sucre de canne, et, au lieu de 4 litres de solution sucrée, on n'en emploie plus que 3, puis 2 et enfin un litre et on continue la diminution au fur et à mesure que le moût s'atténue plus facilement et plus profondément jusqu'à ce qu'on arrive en 24 heures à une atténuation de 1°204 à 1°0305 B. Arrivé à cette atténuation pour un mélange de un litre de moût sucré et de 9 litres de moût dextriné, on supprime complètement le sucre et on poursuit la fermentation dans le moût contenant la dextrine. Arrivé à ce point de culture le moût peut servir à la culture de levures industrielles.

A cet effet, on fait travailler 10 litres de moût fermenté dans 40 litres de moût dextriné et avec 40 litres ainsi obtenus, on peut faire 160 litres de nouveau moût et ainsi de suite. On peut conserver cette levure en la passant au filtre-presse ou mieux encore en la desséchant dans le vide, d'abord à la température de 30°C, et enfin à 40°C. Cette levure peut servir de levure-mère en distillerie et pour le levain.

On procède ainsi. Les moûts de pomme de terre ou de grains sont cuits sous pression et saccharifiés ensuite à la température de 65°-70°C avec 1 à 2 $^0/_0$ de malt de manière à obtenir un moût contenant 17 à 19 grammes d'extrait, puis le moût est refroidi à 30°C. On emploie 1,5 kil. à 3 kilogrammes de levure par hectolitre de moût et après 24 heures de fermentation, on prélève 25 litres comme levure-mère avec laquelle on fait 100 litres de nouvelle levure pour le jour suivant, tandis que les 75 litres qui restent servent à la fermentation 2500 litres de moût dextriné. Le levain ainsi obtenu peut fonctionner 30 à 40 jours sans perdre sensiblement de son pouvoir diastasique ; cependant, il est préférable de changer la levure-mère tous les 15 à 20 jours. On peut aussi prévenir l'altération de la levure en ajoutant tous les 3 à 4 jours, par exemple, au moût destiné à la préparation de la levure 50 grammes de nitrate de potasse et 20 à 50 grammes d'aldéhyde par hectolitre de moût de levure. Les moûts à fermenter se préparent comme le moût de préparation de la levure, c'est-à-dire que les matières premières cuites sont liquéfiées par 1 à 2 $^0/_0$ de malt à la température de 65 à 70°C.

Nouveau procédé de fabrication du cidre et autres boissons analogues, par Jacquemin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 275964. — 15 mars 1898. — 28 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, dans la fabrication du cidre, à appliquer le procédé dans lequel on fait fermenter les feuilles de manière à obtenir un moût odorant.

Procédé et appareils perfectionnés pour la production des alcools éthylique et vinylique, par Société The Alcool Syndicate Limited, rep. par Chassevent. — (Br. 275630. — 5 mars 1898. — 17 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acétylène sur l'hydrogène pour obtenir de l'éthylène que l'on fait absorber par l'acide sulfurique concentré. On distille après avoir étendu d'eau pour obtenir l'alcool éthylique. En faisant absorber l'acétylène par l'acide sulfurique, on obtient l'alcool vinylique (??)

Procédé pour produire la fermentation de la mélasse, en vue de la préparation de l'alcool et de la levure, et préparation de l'agent nécessaire à la réalisation de ce procédé, par Bauer, rep. par Assi et Genès. — (Br. 276601. — 2 avril 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi, dans la fermentation de la mélasse, d'une substance azotée peu coûteuse, en vue de supprimer l'emploi des céréales et de simplifier les opérations.

Description. — Pour cela, on laisse liquéfier la levure par les bactéries lactiques, cette opération se fait spontanément et à une température de 30°C. et est terminée en 10 à 12 jours. Puis on stérilise. Pour l'obtention d'une levure vigoureuse, on emploie 2,5 kil. de cette matière nutritive, liquide mélangée avec de la mélasse diluée acidulée. Cette proportion est suffisante pour 100 litres d'alcool à obtenir ou 170 kilogrammes de sucre.

Liqueur digestive la « Venatia », par Venat, rep. par Blouin. — (Br. 278129. — 21 mai 1898. — 12 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'une liqueur dont nous donnons la composition ci-dessous.

Description. — Pour 20 litres faire macérer dans 100 000 d'alcool à 90° vieux de trois ans : Macis, 1 partie ; anis vert, 1 partie ; cannelle de Ceylan, 3 parties ; semences d'angélique, 1 ; bourgeons de sapin, 2 ; clous de girofles, 0,50 ; fenouil, 2 ; mélisse, 2 ; hyssope, 1 ; coriandre, 2 ; safran, 2 ; menthe, 1 ; eucalyptus, 1 ; roses de Provins, vanille, 2 ; feuilles d'oranger, 2 ; cassis, 1 ; écorces d'oranges amères, 1 ; genepy, 40 : lavande, 2 ; écorces fraîches de mandarine, 90 ; poudre de cacao, 150 ; élixir de Chartreuse, 140. Laisser infuser 10 jours, distiller, ajouter le résidu de la distillation filtrée au produit distillé, mélanger à chaud : sucre, 5500 ; eau, 5500 ; filtrer.

Procédé perfectionné de vinification, par Martinand et Rietsch, rep. par Maulvault. — (Br. 277621. — 4 mai 1898. — 22 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ensemencer le vin d'une levure spéciale donnant peu d'aldéhyde et à additionner de matières azotées et phosphatées.

Description. — On ajoute 25 à 60 grammes de peptone ou autres dérivés azotés et 10 à 25 grammes de phosphate alcalin, de préférence de phosphate d'ammonium, par hectolitre de moût à fermenter.

SUCRE

Procédé destiné à conserver à la betterave à sucre, sa couleur primitive pendant toute la durée de son traitement, par Breyer, rep. par Chassevent. — (Br. 275105. — 17 février 1898. — 31 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la betterave non divisée au sein du jus de diffusion ou dans l'eau à une température de 70°C., puis à opérer la division de la betterave au sein du liquide. Le procédé est encore plus favorable si l'on ajoute au liquide une quantité de chaux capable de donner une alcalinité pouvant aller jusqu'à 0,1 $^0/_0$, par addition de 1 gramme de chaux par kilogramme de betterave ; on chauffe ensuite. Le chauffage n'est pas toujours nécessaire et dépend de l'espèce de betterave que l'on emploie.

Procédé pour obtenir le sucre cristallisé des sirops de la fabrication des sucres bruts et dans la raffinerie, par Weiss et Herfner, rep. par Blétry. — (Br. 274234. — 26 janvier 1898. — 5 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir du sucre en grains des sirops de la fabrication du sucre brut et de la raffinerie ; consistant en ce que, dans le but de dissoudre le sucre qu'il contient et diminuer sa viscosité, le sirop est dilué et chauffé à un degré supérieur à la température des chargements bouillants auxquels il doit être ajouté, et est introduit, dans cet état, dans une cuvée cuite suivante de mélasse ou de sirop de raffinerie d'une façon continue ou par intermittence, immédiatement après la cristallisation ou granulation. Cette addition a lieu pendant toute la durée de la cuisson de cristallisation ou de granulation, ensemble avec de la mélasse ou du sirop de raffinerie, ou bien après achèvement de la cuisson de cristallisation ou de granulation dans la chaudière à vide.

Procédé de décoloration et d'épuration des sirops de sucrerie et de raffinerie, par Berthélemy, rep. par Assi et Genès. — (Br. 276238. — 23 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Emploi d'un mélange de phosphate et de bisulfite de chaux à une température de 50°C.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Nouvelles préparations solubles d'albumine. H. Bremer, à Munich. — (Br. anglais, n° 12712, du 22 mai 1897.)

Les substances végétales ou animales, cacao, céréales, viande, etc., dont on veut extraire l'albumine, sont convenablement divisées et chauffées avec de l'eau et de l'ammoniaque, ou un sel ammoniacal facilement dissociable sous une pression de 2 atmosphères ou plus, à une température supérieure à 120° C. On peut ajouter à la charge une petite dose d'un alcali fixe, caustique ou carbonaté.

On clarifie la liqueur par filtrage, évapore et dessèche à une température inférieure au point de coagulation, de préférence dans le vide. On peut aussi précipiter les albumines dissoutes par un acide ou par addition d'alcool ou d'un sel. On reprend le produit par un carbonate alcalin ou un acide et évapore à sec dans le vide.

Procédé d'extraction de la caséine du lait. H. Higgins, à Cambridge. — (Br. anglais, n° 13141, 27 mai 1897.)

Le lait écrémé est chauffé à 55-60° C. et additionné par 100 gallons (environ 450 litres) de 5 livres (environ 2,260 kil.) d'acide chlorhydrique — concentration non indiquée. On sépare à l'essoreuse le coagulum d'avec le liquide-mère que l'on emploie, après l'avoir remonté avec environ 2 livres d'acide, à précipiter de nouvelles doses de petit lait.

Nouvelles préparations de caséine. H. Higgins, à Cambridge. — (Br. anglais 13142 et 13143, tous deux du 27 mai 1897.)

La caséine obtenue par coagulation du lait écrémé au moyen d'acide chlorhydrique (brevet précédent) est lavée à l'eau chaude (180 à 212° F. = 82 à 100° C.). La masse est alors assez plastique pour pouvoir être étirée dans un laminoir dont les cylindres sont garnis de caoutchouc en feuilles minces qui sèchent rapidement. La matière est alors friable ; on la pulvérise et la mélange à d'autres substances alimentaires, farine, riz, gruau, tapioca, farine d'avoine, arrowroot, sucre, glucose, etc., dont on augmente ainsi la valeur nutritive.

On peut aussi employer la caséine encore humide pour former, soit isolément, soit en association avec une poudre alimentaire (liste plus haut) une pâte que l'on façonne convenablement. On achève ensuite de sécher les pains ou galettes qui gardent une consistance suffisante (et en même temps une certaine porosité si le séchage a été opéré dans le vide) pour pouvoir être offerts directement à la consommation.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour obtenir simultanément des carbures métalliques et des métaux ou alliages. H. Aschermann, à Cassel. — (Br. allemand, n° 99342 du 16 janvier 1898.)

On obtient à la fois un carbure métallique et du métal libre en chauffant au four électrique un mélange de charbon avec un oxyde et un sulfure métallique en proportions convenables. Le procédé est applicable à la préparation d'alliages.

Perfectionnement au traitement de minerais d'antimoine. N. W. Edwards, à Londres. — (Br. anglais, n° 15791 du 2 juillet 1897.)

Les minerais antimoniés contenant en même temps des métaux précieux sont pulvérisés finement et attaqués par une solution de sulfure de calcium. L'antimoine se dissout tandis que l'or et l'argent ou d'autres métaux restent avec la gangue insoluble.

Le traitement par le sulfure de calcium s'effectue dans une série de tambours tournant lentement ou dans de grandes marmites du type de celles employées pour la caustification de la soude munies d'agitateurs.

Pour récupérer le sulfure de calcium, on traite la lessive chargée de sel d'antimoine par le gaz carbonique, en vase clos. Il se sépare d'abord du carbonate de chaux, puis, après filtration, du sulfure d'antimoine par une carbonatation prolongée. L'hydrogène sulfuré dégagé est fixé dans un lait de chaux.

Procédé et appareil de récupération du plomb entraîné par les fumées métalliques. E. O. Bartlett et C. V. Petraeus, à Joplin (Montana, États-Unis). — (Br. américain, n° 614361 du 15 novembre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Les fumées ou vapeurs plombifères qui s'échappent des fours de réduction ou d'autres appareils où l'on traite le plomb sont dirigées à travers un second fourneau, convenablement alimenté d'air de manière à brûler toutes les particules combustibles entraînées. Les fumées blanches sortant de ce réchauffeur sont amenées au contact d'eau très divisée, pulvérisée dans une cheminée, en sens inverse du passage des gaz. Les acides se condensent avec une partie des sels de plomb. Le reste du plomb se dépose dans des chambres munies de toiles formant tamis, ou l'on dirige les gaz après les avoir encore réchauffés une fois.

Procédé pour séparer le zinc des solutions contenant ce métal accompagné de fer et d'autres métaux. W. J. Wigg et E. G. Ballard, à Chester. — (Br. anglais, n° 18217 du 5 août 1897.)

Le procédé est particulièrement applicable aux eaux résiduelles de l'extraction du cuivre contenant à la fois du zinc et du fer. Après avoir séparé la plus grande partie de ce dernier à l'état d'oxyde par l'un ou l'autre des procédés connus, par exemple en ajoutant une quantité convenable de lait de chaux et oxydant par l'air, on réacidule et précipite les dernières traces de fer en laissant les liqueurs exposées à l'air en présence d'un excès de carbonate de chaux. En traitant la liqueur neutre par le chlore ou par un hypochlorite, on en déplace le manganèse. Finalement on précipite l'oxyde de zinc pur par la chaux.

Procédé de préparation électrolytique de phosphures métalliques. Louis Dill, à Francfort s/M. — (Br. allemand 99128 du 29 octobre 1897.)

Dans un bain d'acide phosphorique ou d'un phosphate alcalin en solution concentrée, on dispose une anode en charbon et une cathode formée par une plaque du métal à phosphorer. Sous l'action du courant le phosphore mis en liberté se combine avec le métal de la cathode en donnant naissance à un phosphure métallique qui fond sous l'action de la chaleur dégagée par cette combinaison.

Procédé de traitement de solutions contenant des sulfosels métalliques. Compagnie de métallurgie générale, Bruxelles. — (Br. allemand 99315 du 7 septembre 1897.)

Lorsqu'on attaque des minerais complexes d'or, d'argent ou de platine par du soufre et du charbon, au rouge, on obtient par lixiviation une liqueur contenant la plus grande partie des métaux, or, argent, platine, palladium, plomb, tellure, étain, de même que tout l'arsenic et l'antimoine, à l'état de sulfosels.

En traitant cette liqueur par la chaux caustique ou mieux par un sel de calcium peu stable comme le saccharate, par exemple, tous les métaux se séparent sous forme de sulfures insolubles, à l'exception de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine.

On isole et purifie les métaux de chacun des groupes ainsi obtenus suivant les procédés connus.

Procédé pour extraire le nickel de ses silicates ou hydrosilicates naturels et obtenir en même temps des couleurs d'oxyde de fer. Thomas Storer, à Glasgow. — (Br. allemand 100142 du 3 juin 1897.)

Les silicates ou hydrosilicates de nickel de la Nouvelle-Calédonie sont pulvérisés et traités en vase clos par une solution de perchlorure de fer à une température d'au moins 180° pendant plusieurs heures.

Dans ces conditions, le fer se substitue au nickel du silicate, et ce dernier métal se dissout à l'état de chlorure. Le résidu de l'opération peut, après calcination, être employé comme minium de fer.

Procédé de traitement de minerais contenant du cuivre, du zinc et du plomb. G. de Bechi, Paris. — (Br. allemand 100242 du 1er juillet 1897.)

Les minerais de cuivre contenant du zinc et du plomb sont soumis à un grillage chlorurant. On reprend par l'eau ; le plomb du résidu est isolé par les voies ordinaires. La liqueur contient le cuivre et le zinc sous forme de chlorures. En la traitant par de l'hydrate d'oxyde de zinc, on en déplace tout le cuivre ; après séparation de l'oxyde cuivrique, on précipite l'hydrate de zinc par la chaux. Une partie de cet hydrate sert à déplacer le cuivre de prochaines lessives ; le reste est traité pour le métal.

Procédé de niellage sur le fer et l'acier. A. Nenggli, à Biel (Suisse). — (Br. allemand 100143 du 23 janvier 1898.)

Le métal parfaitement poli est chauffé jusqu'à ce que sa surface soit devenue noire ou bleu-noire. On décore la pièce de dessins tracés avec un réservage convenable et la plonge dans un bain d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le métal brillant réapparaisse sous la mince couche oxydée. On lave et enlève l'enduit-réserve au moyen d'un solvant. Les parties de métal mises à nu par l'acide peuvent être recouvertes galvaniquement avec un autre métal, argent par exemple, ou nickel.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour isoler le gaz carbonique des mélanges gazeux. Addition au brevet 91169. W. Raydt, à Stuttgart. — (Br. allemand 98927 du 14 janvier 1896.)

Les gaz d'où l'on veut extraire l'acide carbonique sont dirigés sur du sel de soude sec, après avoir été mélangés avec la proportion de vapeur d'eau nécessaire pour transformer l'anhydride CO^2 en acide CO^3H^2. A cet effet, on dispose au-dessus ou au-dessous (suivant le sens de la marche des gaz) des cadres d'absorption garnis d'autres cadres sur lesquels on étend des substances poreuses, pierre ponce, amiante, coke ou autres analogues, imbibées d'eau.

Préparation de combinaisons doubles de lactate d'antimoine et de lactates de métaux alcalins alcalino-terreux ou de terres C. H. Bœhringer et fils, à Nieder Ingelheim s/Rh. — (Br. allemand 98939 du 4 septembre 1896.)

Par digestion de l'oxyde d'antimoine avec des solutions d'acide lactique, on n'obtient que des liqueurs très acides et pauvres en antimoine par rapport à leur teneur en acide lactique. Ces produits ne sont pas utilisables comme mordants dans la teinture. On prépare au contraire des sels doubles assez riches en antimoine en mettant en contact de l'oxyde d'antimoine fraîchement précipité avec une solution acide d'un lactate alcalin, alcalino-terreux, ou du lactate d'une terre. Ainsi, par digestion de 1 mo-

lécule d'oxyde d'antimoine avec 2 molécules d'acide lactique et 4 molécules de lactate de sodium, on obtient le sel double :

$$(SbO)(C^3H^5O^3)^2 . NaC^3H^5O^3.$$

Ce sel contient 32 % d'oxyde Sb^2O^3.

Procédé de séparation électrolytique de l'acide acétique. Heinrich Plater, Syberg, à Paris. — (Br. allemand 99225 du 29 décembre 1897.)

Dans des cellules séparées par un diaphragme poreux, on électrolyse la solution d'un acétate alcalin au moyen d'électrodes en fer.

Après le passage du courant, on a dans la cellule anode une solution d'acétate ferreux qu'on laisse s'oxyder à l'air et qu'on additionne d'acétate de potassium. En chauffant la liqueur, l'oxyde ferrique se sépare, laissant une solution de bi-acétate alcalin. Ce sel distillé à sec donne de l'acide acétique et laisse de l'acétate de potassium qui rentre dans l'appareil électrolyseur.

Procédé de préparation de carbures aromatiques et d'ammoniaque. Friedrich Messert, à Berlin. — (Br. allemand 99254 du 13 mars 1897.)

Dans des cornues en matériaux réfractaires, chauffées au rouge vif, vers 1200-1400°C., on dirige un mélange intime d'huile minérale (pétrole, naphtes, etc.) et de vapeur d'eau. Il est avantageux de garnir les cornues de débris de briques, porcelaine, etc., offrant une grande surface de contact avec le mélange gazeux.

Le procédé peut être combiné avec la distillation sèche de la houille, par exemple dans la fabrication du coke métallurgique ; on enverra dans le four à coke, lorsque la distillation proprement dite a pris fin, le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbure minéral. Dans ce cas, outre un goudron riche en hydrocarbures aromatiques, on obtient encore de l'ammoniaque. Le rendement en ce dernier peut être sensiblement augmenté par introduction, dans le mélange gazeux, d'une certaine proportion de gaz de combustion.

Procédé de traitement du sulfate de plomb. R. Kayser, à Cologne. — (Br. allemand 99531 du 4 février 1898.)

On prépare un mélange intime de sulfate de plomb avec la quantité équivalente de nitrate de sodium, que l'on chauffe au rouge naissant. Il se forme, par double décomposition, du sulfate alcalin et du nitrate de plomb. Ce dernier se scinde à la température de réaction en vapeurs nitreuses qu'il est facile de transformer en acide nitrique au moyen des procédés et appareils connus et en oxyde de plomb. Le sulfate de plomb, résidu industriel presque sans valeur, se trouve ainsi transformé en oxyde.

Il est avantageux dans la pratique d'employer le nitrate alcalin en assez grand excès. Le mélange fond alors, à température relativement basse en dégageant un courant régulier d'oxydes azotiques.

Procédé de préparation électrolytique directe de sels insolubles ou peu solubles. Addition au brevet n° 91707 « Electrochemische Industrie Gesellschaft », à Cologne. — (Br. allemand 99121 du 13 mai 1897.)

Le procédé est particulièrement applicable à la préparation de blanc de plomb. Voici les conditions qu'il indique :

La cellule d'électrolyse contient :

Chlorate de sodium	0,700 kilogramme
Carbonate de sodium	0,011 »
Eau.	10 litres.

On y dispose 10 anodes et 11 cathodes en plomb d'une surface de 20 × 30 centimètres, distantes l'une de l'autre de 15 millimètres, on envoie le courant à raison de 0,5 ampère par décimètre carré d'anode avec une tension de 1,25 à 1,3 volts à 15-17°C. En même temps, on injecte dans la liqueur du gaz carbonique.

Procédé pour affaiblir l'énergie de combinaison du chlore dégagé par électrolyse. Alf. Sinding-Larsen, à Christiania. — (Br. allemand 99767 du 12 janvier 1898.)

On sait que le chlore dégagé par électrolyse ne peut être pratiquement utilisé pour la préparation du chlorure de chaux. Cela tient à ce que ce gaz est doué d'une énergie chimique plus forte que celle du chlore obtenu par les voies ordinaires ; il agit sur la chaux, comme le fait le fluor, en déplaçant de l'oxygène :

$$Ca(OH)^2 + Cl^2 = CaO + 2HCl + O = CaCl^2 + H^2O + O$$

Le gaz chlore électrolytique perd ses propriétés spéciales lorsqu'on l'expose pendant quelques instants à une température de 700 à 800°C. Après l'avoir séché, on le dirige dans une chambre ou une cornue chauffée au rouge ; on le refroidit ensuite et le conduit dans les chambres à chlorure de chaux où il se fixe de la même manière que du chlore engendré chimiquement.

Procédé de séparation du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium de la carnallite. Addition au brevet 91906 du 4 juillet 1896. Wilhelm Meyerhoffer, à Wilmersdorf près Berlin. — (Br. allemand 99957 du 1er décembre 1896.)

Le brevet 91906 décrit un procédé de traitement de la carnallite consistant à traiter celle-ci exactement par 6 molécules d'eau pour 1 molécule de chlorure de magnésium contenu.

En chauffant le mélange, on obtient à un moment donné une liqueur d'hexahydrate de chlorure de magnésium dans laquelle le chlorure de potassium est à peu près insoluble.

On a constaté que les conditions dans lesquelles cette séparation peut être pratiquement réalisées sont assez larges et que la proportion d'eau par rapport à $MgCl^2$ peut aller depuis 2 molécules environ jusqu'à 9 molécules.

Ainsi, l'on peut partir d'une carnallite ayant perdu 1 molécule d'eau :

$$MgCl^2. KCl + 5H^2O.$$

Ce sel se résout déjà vers 155° en chlorure de potassium solide baignant dans une solution de chlorure de magnésium que l'on sépare mécaniquement au moyen d'un appareil approprié.

Procédé d'extraction de la gélatine avec le concours de l'ammoniaque. R. Rithack et A. Wiegand, à Nordhausen. — (Br. allemand 100065 du 30 mars 1897.)

Les matières premières concassées et préparées comme à l'ordinaire sont digérées en vase clos avec de l'ammoniaque. Du bouillon obtenu on extrait la plus grande partie de l'alcali par distillation dans le vide et l'on déplace la gélatine par un sel comme le bisulfate de sodium ou le sulfate de magnésium.

CERAMIQUE. — VERRERIE. — COULEURS MINÉRALES

Procédé de fabrication de verres opaques. Rickmann et Rappe, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 99165 du 1er décembre 1895.)

On obtient des verres à opacité graduée en ajoutant à la frite de 5 à 25 % de fluorures ou de fluosilicates d'étain ou de cérium.

Procédé de fabrication de noirs pour la fabrication de vernis, encres d'imprimerie, etc. Rudolf Strobentz et Josef Fried, à Budapest. — (Br. allemand 99228 du 18 septembre 1897.)

A de l'anthracite ou d'autres substances hydocarbonées calcinées et convenablement pulvérisées, on mélange une solution de sels métalliques, notamment de chlorures ou sulfates de fer. La masse bien malaxée est séchée à l'air.

CHAUX. — CIMENTS. — MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Préparation d'un ciment pour pierres artificielles et décorations architecturales. C. G. J. Frosell, à Stockholm. — (Br. danois, n° 1827 du 6 septembre 1897.) (*Chem. Ztg.*).

La composition qui fait l'objet du présent brevet est destinée soit à servir de liant pour la fabrication de pierres artificielles, briquettes, etc., soit à revêtir ou enduire des sculptures ou murailles décorées pour les protéger contre la corrosion par les agents atmosphériques.

Elle est constituée par de la magnésite ou de la dolomite calcinée, en poudre fine, que l'on empâte avec une solution de chlorure de zinc ou de chlorure de magnésium. On peut ajouter à ces sels solubles, un carbonate ou un stannate, un sulfate alcalin ou du sulfate de magnésium. La chaux contenue dans la pierre calcaire cuite se transforme en stannates, sulfates, etc., tandis que les chlorures de zinc ou de magnésium se métamorphosent en oxychlorures insolubles.

Avec les proportions :

Magnésie	50 à 70	parties
Chlorure de magnésium cristallisé	30 à 40	»
Stannate, snlfate, etc.	2 à 5	»

on obtient un ciment qui devient extrêmement dur et qui résiste absolument aux intempéries. On peut se servir de ce mortier, convenablement étendu, pour enduire les pierres des édifices exposées à s'effriter.

Procédé de préparation de pierres artificielles poreuses. M. Rosenbaum-Buckauer chemische Fabrik, Stassfurt. — (Br. anglais, n° 15170 du 24 juin 1897.)

Pour préparer des pierres poreuses, on mélange à un mortier de ciment assez pur une proportion convenable de naphtaline en poudre fine. Lorsque le ciment a fait prise, on en extrait la naphtaline par la chaleur.

Au lieu de naphtaline, on peut employer d'autres substances pouvant être éliminées par la chaleur, comme le soufre par exemple, le carbonate d'ammonium ou d'autres substances analogues, peu ou point solubles dans l'eau.

Procédé de préparation de ciment hydraulique. N. T. Ashton et J. Crompton, à Saint-Ives-Cornouailles. — (Br. anglais, n° 17419 du 23 juillet 1897.)

On pulvérise de la serpentine, du granit, du kaolin et du sable calcaire et mélange ces constituants en proportions variables selon la qualité de ciment à obtenir. Le mélange est cuit au blanc jusqu'à ce qu'il soit frité en briquettes demi-vitrifiées. Celles-ci sont soumises à l'action de la vapeur d'eau, puis moulues et tamisées, suivant les procédés en usage dans la fabrication des ciments. Pour certaines applications, on peut se dispenser de l'adjonction de la serpentine.

Procédé pour obtenir des objets de plâtre moulés de grande dureté. Franz Hasslacher, à Francfort s/M. — (Br. allemand 99384 du 8 septembre 1897.)

Après avoir versé le plâtre gâché dans la forme, on en extrait, au moyen d'aspirateurs, une partie de l'eau employée pour obtenir la fluidité nécessaire pour le moulage. Le plâtre faisant prise en présence d'une quantité d'eau relativement faible prend uue dureté comparable à celle de la pierre.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé de préparation de papiers peints lessivables, de papiers de luxe et d'enduits pour objets de toute nature en bois, carton. W. Jacoby, à Kyritz-Priegnitz (Hongrie). — (Br. allemand 99222 du 20 juillet 1897.)

Le procédé est basé sur le fait que l'amidon en dissolution dans les lessives alcalines en est précipité sous forme insoluble par la solution d'un sel alcalino-terreux.

Les surfaces à protéger sont enduites avec une solution d'un sel alcalino-terreux, de préférence de nitrate de baryum ou de calcium. Sur cette couche, on imprime ou applique au pinceau des couleurs épaissies au moyen d'une solution d'amidon dans une lessive alcaline, on termine par une couche d'eau alunée.

Le papier ainsi peint ou enduit peut être lavé pour désinfection avec des solutions concentrées jusqu'à 1/100 et plus de sublimé sans que les couleurs ou leur support s'altèrent en aucune façon.

Procédé pour fixer des colorations par interférence sur papier ou sur d'autres surfaces, Société A. Roudillon et Cie, à Paris. — (Br. allemand 99952 du 10 mai 1897.)

Les pellicules colorées formées à la surface de l'eau par des liquides huileux ou résineux sont recueillies sur du papier, ou sur d'autres surfaces, baignant dans cette eau. A cet effet le support, destiné à recevoir la pellicule, étant préalablement baigné à faible distance de la surface, on soutire de la cuve une quantité d'eau suffisante pour que le niveau descende au-dessous de ce support sur lequel se dépose la coloration interférencielle.

Ce procédé peut être modifié pour le papier par exemple en disposant le rouleau au sein de l'eau et l'en sortant en lui faisant traverser, la couche huileuse qui abandonne à sa surface les moirés colorés.

Comme exemples de compositions appropriées le brevet cite :

1° Mélange noir constitué par une solution d'asphalte et de résine Dammar dans la benzine. On ajoute éventuellement une poudre insoluble.

2° Une composition blanche formée de solutions benzéniques de résine Dammar et de colophane, avec, éventuellement, une poudre fine insoluble.

Pour faire varier la forme des figures déposées, on agite doucement la surface de l'eau. On peut d'ailleurs obtenir par réservage ou enlevage des dessins ou motifs quelconques sur le fond coloré.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé pour obtenir le sucre à l'essoreuse. Addition au brevet, n° 90124. Henry Baker, à Londres. — (Br. allemand, n° 98391 du 19 novembre 1897.)

Au lieu d'employer la vapeur pour pulvériser dans l'essoreuse l'eau contenant en suspension ou en dissolution le pigment bleu employé pour blanchir le sucre, on peut faire usage d'air ou d'un autre gaz comprimé.

Procédé de décoloration des jus sucrés par des agents oxydants et réducteurs. Addition au brevet 95204. « Ranson's Sugar Process » Limited, Londres. — (Br. allemand 98940 du 30 décembre 1896.)

Le procédé primitif est modifié dans sa marche générale de la manière suivante : après avoir traité le jus sucré par l'acide sulfureux, on le neutralise exactement et ajoute une quantité d'oxydant suffisante pour transformer tout le sulfite en sulfate. On traite ensuite, à nouveau, par l'acide sulfureux, de manière à déplacer les acides organiques et réduit l'acide sulfureux en excès par la poudre de zinc. L'hydrosulfite achève la destruction des substances colorées du jus.

Procédé de préparation de combinaisons solubles de l'amidon ou des gommes avec l'aldéhyde formique. Addition aux brevets 92259 et 94628. A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 99378 du 18 décembre 1896.)

Les combinaisons des substances amylacées ou gommeuses avec l'aldéhyde formique, préparées suivant les indications du brevet 92259, sont insolubles dans tous les solvants usuels. On obtient des combinaisons solubles dans l'eau et dans la glycérine en opérant de la façon suivante.

On fait agir l'aldéhyde formique sur l'amidon ou la gomme en dissolution ou émulsion dans l'eau à une température de 100-115° sous pression Le produit de la réaction est purifié par l'alcool et séché à 50-60° dans le vide. Pour éliminer l'excès d'aldéhyde formique retenu par la combinaison, on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool.

On peut au lieu d'aldéhyde formique partir de substances qui fournissent cet aldéhyde par dédoublement.

Les combinaisons solubles amidon ou gomme formaldéhyde se dédoublent plus facilement en leurs constituants que les combinaisons insolubles correspondantes. De là un sérieux avantage pour leur emploi à l'intérieur ou en injections.

ALCOOL. — ETHER. — VINAIGRE

Procédé de préparation de levure sèche. Les successeurs de W. A. Sobolew et Br. Wietsnin, privilège russe, n° 870 du 18 juin 1898 (*Chem. Ztg.*).

La levure pressée obtenue par les procédés connus est malaxée avec son poids de fécule de pomme de terre ou de farine de maïs. Le tout est formé au rouleau en plaque mince que l'on découpe et sèche

sur des filets comme les plaques de gélatine. La température du séchoir est maintenue entre 25 et 31° Réaumur (31 à 39 1/2 C.). Jusqu'à cette dernière température, la levure ne perd rien de son activité. Ainsi préparée elle peut être conservée et transportée sans souffrir des températures basses ou élevées auxquelles elle peut être soumise en cours de route.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS FERMENTÉES

Procédé de préparation de rations alimentaires riches au moyen des fruits du bananier ou d'autres variétés de musa. O. Zurcher, à Londres. — (Br. allemand 98280 du 7 janvier 1897.)

On réduit en pulpe, au moyen d'un malaxeur approprié, les fruits des *musa*, notamment les bananes et lorsque cette pulpe est convenablement fluide, on la passe à travers un tamis pour séparer les débris d'écorce, de tige, etc. La bouillie ainsi obtenue est mélangée à de la farine de fruits non mûrs desséchés (les bananes avant maturité contiennent une chair amylacée très absorbante après dessiccation). On forme avec la pâte convenablement épaissie des galettes ou tourteaux que l'on sèche pour les conserver. Ces tourteaux constituent un aliment riche et très sucré pour le bétail.

Procédé pour éviter que les moûts de bière contiennent de l'amidon. Ladislas Prochezka, à Turnau-Bohême. — (Br. allemand 98320 du 5 novembre 1896.)

Dans le brevet anglais, n° 14919 de 1894, on a décrit un procédé de coction du malt qui consiste à séparer la portion liquide du moût d'avec le dépôt et à faire bouillir séparément la partie épaisse pour bien gonfler les particules d'amidon. La saccharification s'effectue rapidement lorsqu'on ajoute ensuite à l'empois cuit le liquide riche en diastase qu'on avait décanté d'abord pour lui éviter une ébullition nuisible.

Le liquide, lorsqu'on se borne à décanter, n'est pas débarrassé de cellules ou grains amylacés qui, n'ayant pas été soumis à la cuisson, gonflent lentement après coup. Le moût au moment de la mise en fermentation contient encore de l'amidon. Pour écarter cet inconvénient, on filtre le moût décanté et ajoute le résidu du filtre à la partie épaisse du moût avant la coction. Tout l'amidon se réduit ainsi en empois et se trouve saccharifié lorsqu'on mélange le moût diastasique filtré au moût épais cuit.

Procédé pour conserver le jus de raisin. Carl Graeger, à Hochheim s/M. — (Br. allemand 98386 du 3 juillet 1896.)

Le moût, obtenu par expression de raisin frais et non cuit, est filtré, puis soumis à l'action de l'acide carbonique sous une pression de 5 atmosphères environ.

Procédé de préparation d'un aliment au moyen de petit lait et de farines diverses. Alexander Bernstein, à Berlin. — (Br. allemand 98322 du 10 août 1897.)

On mélange une farine avec du lait écrémé dont on provoque la coagulation à chaud ou à froid. On met à égoutter, on passe le coagulum à l'essoreuse. On obtient ainsi un produit alimentaire léger et facile à digérer (?)

Appareil pour la conservation de la viande. Leonhardt Wacker, à Munich. — (Br. allemand 98440 du 6 juin 1897.)

L'appareil consiste essentiellement en une boîte cylindrique contenant à peu près à mi-hauteur un faux-fond perforé. On dispose dans la moitié inférieure de la boîte, la viande à conserver, place le faux-fond et ajoute le liquide antiseptique jusqu'au niveau de cette cloison perforée. Sur la boîte s'adapte un couvercle dont les bords descendent jusqu'en dessous du milieu de façon qu'en retournant la boîte, le liquide puisse tenir dans ce couvercle, sans que la viande traitée y baigne.

Préparations alimentaires à base de levure. J. Goodfellow, à Leyton (Essex). — (Br. anglais, n° 13722 du 2 juin 1897.)

On divise une quantité donnée de levure en trois parties à peu près égales. La première est mise à digérer pendant 24 heures à 120-140°F. (50 à 60°C.) dans une solution étendue d'acide lactique. La seconde est mise en contact avec une solution aqueuse étendue d'acide chlorhydrique et de pepsine durant 6 heures à 100°F. (37°C.); on filtre. On opère de même avec la troisième portion qu'on fait digérer par un extrait glycériné de pancréas de mouton ou de bœuf; 6 heures à 100°C.

Les liqueurs filtrées sont concentrées dans le vide, à basse température et l'on mélange les trois extraits ou seulement deux d'entre eux en proportions quelconques.

Préparation d'un extrait alimentaire. O. Grosset et Fr. Lichinger, à Berlin, privilège russe, n° 778 du 5 mai 1898 (*Chem. Ztg.*).

L'extrait breveté est préparé au moyen de levure de bière ou de vin purifiée par filtration à travers une étoffe convenable, sous légère pression. Le produit filtré est délayé dans de l'eau. On laisse reposer et décante. La pâte fluide de levure est cuite pendant quelques heures à la vapeur. Presque tout se dissout; on filtre et concentre ce bouillon de levure. Ce bouillon ne se conserve que s'il est enfermé dans des vases bien bouchés que l'on réchauffe encore pendant quelque temps. On peut aussi le réduire à consistance d'extrait sec.

Cet aliment est riche en protéïnes et en phosphates. Il peut être employé dans l'alimentation de différentes manières, par exemple mélangé à la farine pour la préparation de biscuits secs.

Procédé de conservation de lait et de crème. Wilhelm Helm, à Berlin. — (Br. allemand 99259 du 23 mars 1897.)

Pour assurer la conservation du lait durant quelques jours, le brevet n° 77258 recommande de faire geler une partie du lait et de l'ajouter au reste du liquide.

Les résultats sont meilleurs lorsqu'on sépare d'abord à l'écrémeuse le petit lait d'avec la crème. On fait geler une partie suffisante du petit lait et ajoute cette glace à la partie riche en crème.

Procédé de pasteurisation de la bière préalablement privée d'air. Hugo Gronwald, à Berlin. — (Br. allemand 98584 du 25 août 1896.)

La bière pasteurisée dans les appareils ordinaires prend un goût spécial qu'on a défini « goût de pain ». On évite ce défaut en chauffant la bière préalablement privée d'air et surmontée d'une atmosphère de gaz carbonique.

A cet effet, on ne remplit le récipient réchauffeur qu'en partie et remplace tout l'air du récipient par du gaz carbonique. Après avoir clos l'appareil, on agite la bière vivement en présence de ce gaz, éventuellement en chauffant un peu. En ouvrant le robinet de vidange, il s'échappe une forte dose de gaz entraînant avec elle l'air dissous dans la bière. Ce n'est qu'après cette opération préparatoire qu'on pasteurise soit dans le même appareil soit dans un appareil à circulation continue.

Procédé de conservation du houblon. Hans Humbser, à Furth (Bavière). — (Br. allemand 98888 du 19 janvier 1897.)

Au lieu de sécher le houblon dans des chambres légèrement chauffées, on l'expose à l'action d'un courant continu d'air sec et froid. L'air circule alternativement de la chambre de dessication à une chambre froide où il se sèche au contact des tuyaux à circulation de liquide froid.

Procédé pour isoler la protéine des eaux de la fabrication de la levure, du sucre, de l'amidon ou des petites eaux de distillerie au moyen de la chaux de saturation des fabriques de sucre. A. Glaser, à Berlin. — (Br. allemand 99182 du 28 juillet 1896.)

Les petites eaux des distilleries, fabriques de sucre, amidonneries, etc., après avoir été traitées par une solution étendue de sulfate d'alumine sont additionnées d'une proportion convenable de chaux de saturation qui entraîne la précipitation de protéine coagulée (et sans doute aussi d'alumine, de phosphates et autres substances alimentaires ?)

Procédé de stérilisation du moût de bière. Hubert Georgin, à Bruxelles. — (Br. allemand 99607 du 23 novembre 1897.)

Le moût est chauffé dans un appareil cylindrique muni de plusieurs diaphragmes horizontaux en toile métallique à mailles assez fines. L'appareil reçoit la chaleur d'un double fond situé à sa partie inférieure. Il n'est pas autoclave, c'est-à-dire qu'il communique librement avec l'atmosphère. Néanmoins le moût, qui se trouve dans les compartiments inférieurs, atteint, à cause de la circulation contrariée par les diaphragmes, une température supérieure à celle qui correspond à sa température d'ébullition sous la pression ordinaire, température voisine de 110°-112°C. Après stérilisation, le moût est rapidement refroidi jusque vers 15°C.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINERALES

Procédé de préparation d'un savon soluble à l'eau, à base de borax et de colophane ou de résines analogues. Chemische Fabrik Nordlinger, à Florsheim s/M. — (Br. allemand 98547 du 9 avril 1897.)

Le borax cristallisé peut être chauffé directement dans un appareil à agitateur avec 2 à 3 fois son poids de colophane. On peut aussi opérer en présence d'une plus grande quantité d'eau.

Extraction et purification de la glycérine des lessives très impures. H. Mac Phail, à Wakefield. — (Br. anglais 13429 du 31 mai 1897.)

La solution glycérinée est neutralisée ou ramenée à une faible alcalinité par addition d'acide sulfureux. On ajoute ensuite assez de solution de sulfate ferrique pour avoir une réaction franchement acide. Le précipité qui se forme entraîne des albumines et des phosphates ou arséniates. On filtre et au besoin répète une seconde fois la même série d'opérations.

On concentre ensuite et distille.

Procédé de traitement de la graisse du suint pour obtenir des acides gras et des savons d'une part, des alcools gras ou de la lanoglycérine d'autre part. Carl Schmidt, à Magdebourg-Buckau. — (Br. allemand 99502 du 29 juillet 1896.)

1° *Traitement de la graisse de laine brute.*

A. La graisse de laine brute est saponifiée par l'ammoniaque alcoolique sous pression. Par refroidissement, on obtient d'une part un dépôt de mélange d'acides gras et d'alcools gras (lanoglycérine) et une liqueur contenant d'autre part des acides gras presque purs.

B. Du dépôt, on extrait par l'acétone ou par d'autres solvants appropriés des acides gras fondant entre 60°-75°.

C. Les liquides mères de B, traités par une lessive alcaline ou alcalino-terreuse concentrée donnent des savons qu'on recueille.

D. La lanoglycérine s'obtient par distillation des liquides mères, après séparation des savons. Pour la purifier, on la fait bouillir avec de la potasse alcoolique ; on distille l'alcool et reprend le résidu sec par l'éther. La solution éthérée est lavée avec une lessive alcaline d'abord, puis à l'eau et avec une dissolution étendue de chlorure de calcium. On distille le solvant et malaxe la lanoglycérine qui reste avec de l'eau pour la conserver sous forme d'émulsion ou de pommade. Au lieu d'éther, on peut employer un autre solvant, la benzine par exemple, les éthers de pétrole ou autres analogues.

On peut encore purifier la lanoglycérine brute en la broyant à plusieurs reprises avec de l'alcool étendu et de l'eau.

2° *Traitement de la graisse de laine saponifiée.*

A. On a vu que la cristallisation du produit de saponification de la graisse de laine par l'ammoniaque alcoolique donne, d'une part une solution contenant principalement des acides gras et d'autre part un produit concret, mélange d'acides gras, de savons et de lanoglycérine.

B. Ce mélange est traité par l'acétone et par un alcali, suivant les §§ C et D ci-dessus.

Procédé de préparation d'un produit pour l'ensimage de la laine et le graissage des cuirs. Klug et Wolff, à Dehnitz. — (Br. allemand, n° 99587 du 21 mai 1896.)

La base du produit est l'huile tournante, huile pour rouge turc contenant des acides gras sulfoconjugués. On neutralise partiellement par un alcali en titrant celui-ci de façon à ce que l'acide sulfoconjugué soit saturé, mais que l'acide gras reste encore en partie non combiné.

Ce produit donne de bons résultats pour l'ensimage de la laine et pour l'assouplissement et le tannage au gras des cuirs.

Procédé et appareils pour la préparation de savons en poudre. Ernst Rost, à Dresde. — (Br. allemand 99954 du 9 décembre 1897.)

Le savon cuit est passé dans un appareil centrifuge qui le projette en fines gouttes ou en minces filets dans une enceinte parcourue par un courant d'air froid. Le savon se concrète ainsi en flocons que l'on sèche sur cadres à basse température. Le brevet donne le dessin d'un appareil construit spécialement pour cet objet.

CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA. — CELLULOID

Préparation de celluloïd brûlant difficilement. Hagemann et Cie, à Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 99577 du 22 février 1898.)

La dissolution ou pâte épaisse de nitrocellulose obtenue par les procédés et avec les solvants habituels est malaxée avec la dissolution aqueuse, concentrée d'un sel métallique dont l'oxyde est précipitable par les alcalis. On continue à malaxer la masse en y incorporant une lessive alcaline en quantité équivalente à celle du sel métallique. On lave à l'eau et achève le travail suivant les méthodes usuelles de fabrication de celluloïd.

Procédé pour régénérer le caoutchouc souple vulcanisé. Deutsche Gummi-Gesellschaft, à Francfort. — (Br. allemand 99689 du 22 octobre 1897.)

Les déchets de gomme souple sont dissous dans un alcaloïde aromatique, aniline, toluidine ou xylidine. On sépare ensuite le solvant en salifiant la base organique par un acide et lavant à l'eau. On peut aussi extraire l'alcaloïde par l'alcool, l'alcool méthylique ou autre analogue ne dissolvant pas le caoutchouc.

Procédé pour imprégner les bouchons de liège et les rendre étanches au moyen de dissolutions de caoutchouc dans la benzine. F. H. Wundram, à Berlin. — (Br. allemand 100413 du 12 mars 1897.)

Les bouchons sont immergés dans une solution benzénique de caoutchouc et soumis à une pression de 10-12 atmosphères, de manière à faire pénétrer la dissolution dans les pores du bouchon. On les laisse ensuite pendant quelque temps dans un séchoir bien aéré.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Préparation de musc artificiel. C. Schmid, Bruxelles. — (Br. anglais, n° 10535 du 27 avril 1897.)

La matière première pour la préparation des nouveaux parfums est le produit de distillation de certaines résines comme le copal de Zanzibar, ou le succin. Ces résines sont chauffées entre 240 et 350° en présence de magnésie, et les produits recueillis sont soumis à l'oxydation, par le mélange chromique — bichromate et acide sulfurique — à froid. On sépare par filtrage les produits oxydés de nature acide qu'on neutralise par un mélange d'alcool et d'ammoniaque. Après évaporation de l'alcool et de l'excès d'ammoniaque, on reprend par l'éther qui abandonne les nouveaux parfums sous forme d'un liquide huileux.

Procédé de préparation de camphre artificiel. J. E. T. Woods, à Brixton (Surrey) Angleterre. — (Br. anglais, n° 14328 du 12 juin 1897.)

Le chlorhydrate de terpine, connu sous le nom de « camphre artificiel » obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine ou d'autres essences analogues est purifié de la façon suivante : on extrait à l'eau, neutralise et distille avec un courant de vapeur d'eau surchauffée et d'air. On étend ensuite le produit dans une chambre chaude, l'étale sur des plaques perforées et le soumet pendant quelques heures à l'action d'un courant d'air chauffé vers 220°F. Cette opération élimine le reste de l'humidité et une huile volatile. On fond la masse vers 160°C. et la coule en formes disposées entre les pôles d'électro-aimants puissants qui déterminent la cristallisation en une forme rappelant celle du camphre naturel.

Le camphre artificiel ainsi purifié peut remplacer le camphre naturel dans beaucoup d'applications. Dissous dans la benzine, il peut servir à la préparation de la xylonite ou d'autres articles pyrotechniques, de la poudre sans fumée, de la cordite, du celluloïd.

L'huile acide entraînée par le courant d'air chaud lors de la purification du chlorhydrate de terpine est condensée, neutralisée et distillée par un courant de vapeur d'eau en présence d'oxydants. On obtient un éther chlortérébique de poids spécifique = 0.960, utilisable comme solvant pour les gommes-résines comme le caoutchouc, la gutta-percha, le copal, etc.

En distillant cet éther en présence de vapeurs nitreuses, il fournit des produits solubles dans l'eau, à odeur agréable qu'on peut employer pour préparer des désinfectants composés.

Le camphre artificiel peut rendre des services en médecine dans certaines affections cutanées.

Parfum artificiel de violette. A. Verley, à Courbevoie, près Paris. — (Br. anglais, n° 14613 du 16 juin 1897.)

Les alcools cétoniques de la formule générale :

$$C^6H^3.(C^3H^7).(CH^3)\left[C(OH)RR'\right]$$

et leurs éthers ont un parfum analogue à celui de la violette qui les rend précieux pour l'industrie. On les prépare d'après les méthodes suivantes :

1° On fait agir sur du cymène, en présence de chlorure d'aluminium, un chlorure acide, tel que le chlorure d'acétyle, de propionyle, de butyryle, d'isobutyryle, etc. On fait arriver goutte à goutte le chlorure dans le magma chloro-aluminique du cymène contenu dans un récipient où l'on fait le vide.

Après lavage, on sépare par rectification l'acétone formée d'avec l'excès de cymène.

La propionylecymylekétone obtenue par ce procédé bout à 149-152° sous 30 millimètres de mercure.

En traitant ces acétones par le brome, on obtient un dérivé monobromé ou l'atome halogène occupe dans la chaîne latérale la position α par rapport au groupe CO.

La bromuration s'effectue facilement, avec la quantité calculée de brome, en solution chloroformique ou sulfocarbonique.

On traite la monobrome kétone au réfrigérant à reflux par une solution alcoolique d'acétate de sodium. Au bout d'environ 40 heures d'ébullition, on chasse l'alcool et rectifie l'huile dans le vide. La nouvelle essence :

$$C^6H^3(C^3H^7)(CH^3).CO.CH(CH^3)O.CO.CH^3$$

bout sous 26 millimètres de mercure entre 178 et 181°C. Son poids spécifique = 1,0574 à 0°C. Son odeur rappelle celle de la framboise en même temps que celle de l'iris.

2° La méthode peut être modifiée par l'emploi d'un chlorure d'acidyle halogéné comme par exemple le chlorure de chloracétyle qui fournit ainsi directement, avec le cymène, une kétone halogénée. On traite celle-ci comme précédemment par l'acétate, le propionate ou le butyrate de sodium. Les éthers obtenus possèdent tous des parfums rappelant l'odeur de la violette. Par hydrolyse au moyen de potasse alcoolique, ils se transforment en alcool :

$$C^6H^3(C^3H^7)(CH^3).CO.CH^2.OH.$$

Procédé de préparation de musc artificiel. Addition aux brevets 47599 et 94019. Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann (Alsace). — (Br. allemand 99256 du 9 décembre 1897.)

Les brevets antérieurs de la même maison décrivent divers produits de substitution du trinitrobutyltoluène et du trinitrobutylxylène (musc artificiel) où l'un des groupes nitro est remplacé par le résidu CAz ou COH et, pour le trinitrobutylxylène, aussi par un reste cétonique ou un halogène, produits qui possèdent tous une odeur musquée très voisine de celle du produit initial.

On a reconnu que le groupe azo-imide :

$$-Az\begin{cases}Az\\ \|\\ Az\end{cases}$$

peut aussi être substitué à l'un des trois groupes nitro du trinitrobutyltoluène ou du trinitrobutylxylène, sans que le composé change sensiblement d'odeur.

Ces dérivés azoimidés se préparent en partant de la dinitrobutyltoluidine (1) ou de la dinitrobutylxylidine (brevet n° 90291) où l'on remplace le groupe amido par le groupe — Az^3 en suivant les méthodes connues, soit :

a) En diazotant l'amine, transformant le diazodérivé en perbromure que l'on traite par l'ammoniaque.

b) En diazotant et décomposant par l'acide azothydrique.

Le dinitrobutylxylylazo-imide, de la formule :

$$C^6(CH^3)^2(C^4H^9)(AzO^2)^2Az\begin{cases}Az\\ \|\\ Az\end{cases}$$

est en feuillets blancs, fondant à 89°, insolubles dans l'eau, solubles dans les véhicules organiques usuels, à forte odeur de musc.

Le dinitrobutyltolylazo-imide fond vers 146° ; il est peu soluble dans l'alcool bouillant et la ligroïne, bien soluble dans l'éther et dans l'acétone.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Nouvelle composition pour manchons à incandescence. J. C. Steinbach, à Hambourg. — (Br. anglais, n° 14499 du 15 juin 1897.)

Pour augmenter la résistance et la durée, et diminuer en même temps le poids des manchons à incandescence par le gaz, l'auteur mélange une certaine proportion d'acide silicique à la pâte constitutive de ses manchons. L'exemple donné par le brevet conduit à un mélange d'environ :

Acide silicique	25 parties
Oxyde de thorium	96 »
Oxyde de cérium	4 »

(1) *Berichte* 24 p. 2839.

Procédé de préparation des manchons pour l'éclairage par incandescence. A. KIESEWALTER, à Limbourg s/Lahn. — (Br. allemand 99494 du 6 février 1897.)

Dans le même ordre d'idées que celui qui motive le brevet ci-dessus, l'auteur commence par imprégner le tissu du manchon avec une solution de silicate de soude. Il le passe ensuite dans un acide déplaçant la silice, comme l'acide chlorhydrique par exemple, et extrait par un lavage à l'eau les sels solubles formés. Le support ainsi préparé est imprégné de la manière habituelle avec des sels de terres rares.

Procédé de préparation d'une substance hydrocarbonée destinée à rendre éclairante la flamme de l'alcool. H. HEMPEL, à Berlin. — (Br. anglais, n° 16232 du 8 juillet 1897.)

L'auteur chauffe de la naphtaline avec de l'acide sulfurique et distille le produit à sec. On débarrasse le distillat d'eau et d'impuretés en le maintenant pendant quelque temps au-dessus de 100°C. et on le mélange à des huiles riches en carbone comme l'essence de térébenthine par exemple. Ajouté à doses convenables à l'alcool, ce produit lui communique une flamme éclairante.

Procédé d'épuration des gaz de générateurs, fours à coke, à pyrites, etc. E. POLLACSEK, à Budapest. — (Br. anglais, n° 16722 du 16 juillet 1897.)

Pour fixer l'anhydride sulfureux des gaz provenant de foyers quelconques, l'auteur propose de traiter les produits de combustion, la flamme, avant contact avec les corps à chauffer (*sic*) par des solutions alcalines, lait de chaux notamment, pulvérisées.

Briquettes contenant du pétrole ou d'autres liquides combustibles. « FABRIKKEN OERNEN », Christiania. — (Br. danois du 27 novembre 1897.) (*Chem. Ztg.*).

On dissout dans le pétrole ou dans tout autre combustible liquide une certaine quantité de résine et en même temps une proportion de potasse caustique à peu près équivalente à la résine employée. A la solution de résinate obtenue, on incorpore un absorbant comme la sciure de bois par exemple. La pâte bien malaxée est mise en forme par une machine convenable. Les briquettes obtenues durcissent après quelques heures.

Procédé de préparation de briquettes. M. WOLYNSKI, privilège russe, n° 542 du 25 janvier 1898 (*ibid.*).

Le poussier de charbon ou les schamms et menus à agglomérer sont additionnés de 1 à 2 % de goudron de houille, de bois ou de poix minérale et de 2 à 4 % de mélasse coupée de moitié de son poids ou de poids égal d'eau. L'appareil malaxeur où s'effectue ce mélange doit être chauffé avec de la vapeur d'échappement pour favoriser le départ de l'eau. La masse est formée dans des presses sous une pression de 100-175 kilogrammes et les briquettes obtenues sont séchées pendant trois heures à 150°C. Pour les rendre moins pénétrables à l'eau et aux agents atmosphériques, on enduit les formes ou moules de goudron de houille ou de bois après avoir légèrement graissé la surface de ces moules avec un peu de pétrole qui empêche l'adhérence du goudron sur le métal.

Composition inflammable pour allumettes en bois ou allumettes bougies. JUAN CRAVERI, à Buenos-Ayres. — (Br. allemand 99151 du 27 août 1897.)

Le phosphore de la pâte inflammable des allumettes peut être remplacé avantageusement par certains cyanures. Voici la composition préconisée comme la plus pratique :

Acide persulfocyanique	2 parties	Chlorate de potasse	20 parties
Pseudo sulfure de cyanogène	4 »	Peroxyde de plomb	50 »
Nitronaphtaline	2 »	Trisulfure d'antimoine	10 »
Xanthogénate de potassium	1 »	Colle gélatine	10 »
Charbon de bois	1 »		

Procédé pour épurer et carburer le gaz provenant de la distillation sèche de résidus organiques. E. PILOUS, G. OTTERMANN, E. RAUHEIM et A. MICHAELIS, à Vienne. — (Br. allemand 100239 du 24 septembre 1897.)

L'agent de carburation et d'épuration est formé par un mélange de carbure de calcium avec un sel contenant de l'eau de cristallisation, en particulier avec le carbonate de soude cristallisé.

L'eau du sel provoque une rapide décomposition du carbure alcalino-terreux. La production de l'acétylène est ainsi indépendante de la vapeur d'eau du gaz à épurer. En même temps, la chaux formée par décomposition du carbure de calcium agit comme agent d'épuration sur le gaz éclairant, en retenant notamment tout son acide carbonique.

POUDRES ET MATIERES EXPLOSIVES

Nouveaux explosifs chloratés. E. A. G. STREET, à Paris. — (Br. anglais, n° 13724 du 3 juin 1897.)

Les constituants des nouveaux explosifs sont, d'une part, une solution d'un ou plusieurs composés organiques nitrés ou azoïques dans une huile minérale ou végétale, et d'autre part, un chlorate ou mélange de chlorates ou perchlorates. On peut ajouter, suivant les propriétés requises, une substance carbonée, du charbon, etc. Les constituants sont malaxés à chaud dans un appareil approprié.

Composition destinée à neutraliser ou empêcher la fumée des explosifs à base de nitroglycérine. R. CROWE, à Georgetown (Colorado), États-Unis. — (Br. américain 612707 du 18 octobre 1898.). (*Chem. Ztg.*).

La composition en question est formée de :

Farine de froment non blutée	50 parties
Sel marin très finement moulu	25 »
Bicarbonate de sodium sec	25 »

On en ajoute des proportions variables à la dynamite (giant-powder) pour neutraliser les gaz toxiques qui prennent naissance lors de l'explosion.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

SUCRE

Nouveau procédé d'extraction du sucre, par Fayolle, 212, rue Saint Jacques (Paris). — (Br. 276589. — 31 mars 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du sucre consistant dans le traitement des jus sucrés par du permanganate de chaux ou d'alumine et de l'acide sulfureux en présence de la tuthie.

Description. — Les jus ayant subi la carbonatation trouble sont traités par du permanganate de chaux ou d'alumine de 0,10 à 0,30 % à une température de 50°C. ; puis on neutralise par de l'acide phosphorique, on évapore au triple effet les jus filtrés jusqu'à 20°-25°B. On ajoute de la tuthie bien pulvérisée de manière à ce que par addition d'acide sulfureux, on ait 1 à 2 grammes d'hydrosulfite par litre. La décoloration étant terminée, on filtre, cuit et cristallise. Les égouts riches sont recuits et cristallisés, les égouts pauvres sont amenés à 20°-25°B. et traités par le permanganate. Puis, on ajoute un lait de baryte, on neutralise avec de l'acide phosphorique, on cuit et cristallise. En raffinerie, on opère comme en sucrerie, sur des jus à 20° ou 25°B.

Procédé de revivification de noir fin impalpable et mode d'emploi de ce noir, par Haut-tecœur, rep. par Thirion. — (Br. 276892. — 12 avril 1898. — 22 juillet 1898.)

Description. — Procédé consistant à laver le noir dans un malaxeur avec de l'eau acide ou alcaline chaude ou froide, puis à passer au filtre-presse, laver dans un autre malaxeur à l'eau chaude, passer au filtre-presse ou décanter. Chauffer dans des marmites à noir au rouge blanc, enfin moudre et employer par insufflation.

Nouveau produit filtrant et son application au raffinage du sucre, par Chesebrough, rep. par Assi et Genès. — (Br. 276893. - 12 avril 1898. — 22 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'argile de Floride ou Géorgie (Etats-Unis) appelée quelquefois Florida Fullers earth ou terre d'infusoires. Sa composition est : silice 57,55 %, alumine 20,87, sesquioxyde de fer 2,5, chaux 4, acide carbonique 3,14, magnésie 3,60, potasse et soude traces, acide phosphorique traces, matières organiques et autres 8,20.

Description. — Pour employer cette terre, elle est d'abord séchée au soleil, ou moulue, puis passée au four à 160°C., puis additionnée encore chaude de 25 % de résidus à 28°B. à 15°C. obtenus par l'évaporation du pétrole ; on chauffe à 425°C en cornues closes. On obtient un produit ressemblant à du noir animal.

Procédé d'élimination totale dans les jus de sirops et mélasses, de sucrerie et de raffinerie du zinc que ces masses sucrées renferment toujours quand on les a traitées par l'anhydride sulfureux ou par le bisulfite ou par le zinc métallique, par Perrin, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 277667. — 5 mars 1898. — 23 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter le zinc par l'ammoniaque, puis à le transformer en acétate et précipiter par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure est séparé par le filtre et l'excès d'hydrogène sulfuré est décomposé par l'eau oxygénée.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Produit alimentaire dénommé « Java », par Brandelet, 5, rue du Cours, à Sotteville (Rouen, Seine-Inférieure). — (Br. 273706. — 4 janvier 1898. — 21 avril 1898.)

Objet du brevet. — Torréfaction des céréales maltées ou autres grains ou fruits féculents maltés pour mélanger au café.

Procédé pour conserver à l'état crû les bêtes abattues tout entières et les grosses pièces de viande de boucherie, par Prof. Emmerich, rep. par Gudmann. — (Br. 275151. — 19 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter d'abord les sections ainsi que les plèvres et les poumons ou les animaux entiers avec une substance microbicide (acide acétique, chlorure de sodium), puis à remplir les cavités abdominales et thoraciques d'une matière hygroscopique très sèche et aseptisée par chauffage, telle que sciure de bois qu'on additionne de sel marin ; puis, on emballe dans cette masse.

Procédé de conservation, de coloration et de durcissement du bois, par Grumbacher, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 275059. — 16 février 1898. — 31 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois à une température peu élevée (40° à 60°C.) dans le vide, puis à une température plus élevée (130-170°C.) sous une haute pression. Enfin, si on veut donner un aspect vieux bois, on chauffe à 200°C., puis on refroidit sous pression à une température pouvant aller à 0°C.

Conservation pratique des viandes, graisses, peaux, poissons, gibier, œufs, etc. et tous composés organiques par un procédé végétal, par Caudeviberg et Lacroix, à Nice. — (Br. 275189. — 25 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les substances dans une macération de foin (3 kilogrammes de foin pour 100 litres d'eau) additionnée de 4 à 5 $^0/_0$ de nitre, ou de 2 à 2,5 $^0/_0$ si on l'applique aux peaux et graisses.

Conservation des œufs, par Roser, rep. par Bert. — (Br. 277000. — 15 avril 1898. — 26 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Conservation des œufs au moyen de la gélatine et du borax.

Description. — On prend : borax 200 parties, gélatine 10 à 15 parties, on fait une solution, on ajoute 300 grammes de solution de sel dans 20 litres d'eau, on y trempe les œufs.

Procédé de préparation de lait artificiel, par Welcker, rep. par Assi et Genès. — (Br. 277516. — 9 mai 1898 — 26 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la caséine avec de l'albumine dans la proportion de 1 $^0/_0$. Ajouter 4 $^0/_0$ de matières grasses, émulsionner avec une solution alcaline, ajouter 7 $^0/_0$ de sucre de lait, les autres éléments du lait et de l'eau pour faire du lait maternel, le tout étant bien stérilisé et placé dans une bouteille stérilisée.

Production de matières albumineuses solubles, par Société dite Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 277768. — 9 mai 1898. — 26 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire digérer de la viande avec de l'acide sulfurique.

Description. — Acide sulfurique à 1,84 de densité 2 parties, eau 2 parties ; on mélange bien et l'on introduit dans le liquide à 90°C-100°C. de la poudre de viande débarrassée de graisse et de gélatine. On agite et fait digérer jusqu'à solution ; puis on sature l'acide avec de la chaux ; filtrer, évaporer. On obtient une poudre soluble dans l'eau.

Perfectionnement dans le traitement du lait écrémé pour l'obtention des protéides du lait et leur utilisation pour usages alimentaires, par Higgins, rep. par Mosenthal. — (Br. 277937. — 14 mai 1898. — 3 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le lait par de l'acide chlorhydrique.

Description. — Ajouter à du lait chauffé à 55°-60°C., 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Après précipitation, séparer le liquide et lui ajouter 450 litres de lait chauffé à 56°-60°C. et 1 kilogramme d'acide chlorhydrique, puis le liquide est encore reçu dans un troisième récipient et additionné d'une nouvelle dose de lait avec 1,5 kil. à 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Laver le précipité avec de l'eau à 90°C. et l'étendre en minces couches pour le sécher. On peut l'additionner de substances alimentaires, telles que farine, gomme, etc., dans la proportion de 10 à 20 $^0/_0$. Il est bon d'additionner au moins de 10 $^0/_0$ de carbonate de sodium.

Procédé perfectionné de production d'un produit alimentaire, par Kellog, médecin, à Battle-Creech (Etat de Michigan, Etats-Unis d'Amérique), rep. par Gudmann. — (Br. 278029. — 17 mai 1898. — 7 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'une pâte alimentaire avec de la pulpe de noix, de pistaches ou autres substances.

Description. — On prend les noix, pistaches, etc , on enlève la peau, on fait bouillir 4 à 6 heures avec de l'eau. On fait griller, puis on réduit en pâte comme du chocolat ; on ajoute de l'eau (2 kilogrammes par kilogramme de pâte) et on enferme dans des boîtes en fer blanc.

Nouveau procédé pour obtenir de la viande crue stérilisée à l'état de poudre, par Grognet, rep. par Matray. — (Br. 278879. — 1er juin 1898. — 22 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la viande pulpée par du vinaigre, du sel, de l'acétate de potasse et des épices.

Description. — On pulpe la viande, on la trempe dans du vinaigre de vin à 2°, 200 kilogrammes de sel de cuisine, 4 kilogrammes de genièvre, 0,250 kil. de quatre épices, 0,250 de poivre de Sumatra et 0,600 kil). d'acétate de potasse.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Addition d'un produit destiné à donner plus d'adhérence aux compositions ou mélanges employés pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne, par Société de produits chimiques, de Saint-Fons (Rhône), anciennement Brante et Cie.

Objet du brevet. — Addition de colophane ou autres résines en poudre impalpable aux bouillies cupriques.

Produit nouveau appelé « Engrais antiphylloxérique », par Delegorgue, à Cys-la-Commune (Aisne). — (Br. 275188. — 24 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Mélange de cendres de pyrite, de défécation de sucrerie, sel gemme, phénol.

Description. — Cendres de pyrites sulfureuses, 35 kilogrammes, défécation de sucrerie 35 kilogrammes, sel gemme brut 30 kilogrammes, phénol 1 litre.

Liquide insecticide, par Moragas y Marti, rep. par Beugniat. — (Br. 275290. — 24 février 1898. — 6 juin 1898.)

Objet du brevet. — Liquide contenant de l'ail, du poivre, du jus de concombres, du romarin.

Description. — Pour 100 litres, 100 têtes d'ail, 30 grammes de poivre, 5 centilitres de jus de concombres, 10 $^0/_0$ de romarin sauvage.

Produit liquide servant à détruire la cuscute, l'orobanche et autres parasites, dénommé l'Anticuscute et l'Antiorobanche, par Durand, à Bajamant (Lot-et-Garonne). — (Br. 275745. — 12 mars 1898. — 18 juin 1898.)

Description. — Chlorure de sodium 275 à 300 grammes, extrait d'oseille 2 à 3 grammes par litre; arroser avec ce liquide.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — PARFUMERIE. — SAVON

Perfectionnement dans les procédés d'oxygénation des huiles et dans les appareils employés à cet effet, par Société Commerciale Ozone Syndicate Limited, rep. par Thirion — (Br. 274112. — 15 janvier 1898. — 2 mai 1898.)

Objet du brevet. — Mélanger ensemble un jet d'ozone et d'huile, et, conjointement à l'ozone, des siccatifs solubles, tels que résinates, linéoléates de plomb et de manganèse.

Procédé pour la préparation de l'essence de térébenthine artificielle, par Société Fritsche, rep. par Brandon, cert. d'add. au brevet pris le 10 octobre 1896. — (Br. 260319. — 18 février 1898. — 6 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à la chaleur de l'essence de verveine et de l'acétone en solution alcoolique étendue avec des corps tels que les hypochlorites et faire bouillir le produit de condensation obtenue avec une solution de sels tels que le bisulfate de soude. La solution d'hypochlorite est préparée à froid. Elle n'est ajoutée qu'après chauffage à 50°C. et additionnée de nitrate de calcium.

Description. — Exemple : Acétone 45 kilogrammes, alcool à 96° Tr. 75,5, verveine 38 kilogrammes, 30 à 300 grammes de nitrate de calcium; chauffer rapidement à 50°C , à ajouter d'un seul coup 75,5 kil. de solution de chlorure de chaux et faire bouillir 18 heures; distiller, recueillir la partie bouillant à 155°C. sous 12 millimètres de pression. Ce produit serait, d'après l'auteur, supérieur à l'ionone dont l'odeur disparaît au bout de peu de temps, si on n'y ajoute pas de correcteurs tels que l'essence d'iris. Le produit du présent brevet bout à 145°-149° sous 12 millimètres. D = 0,952 à 0,955 à 15°C. Sa semicarbazone fond à 137°-139°C.

Application de la saponine aux produits alimentaires, par Luez et Künwald, rep. par Chassevent. — (Br. 274375. — 25 janvier 1898. — 9 mai 1898.)

Objet du brevet. — Emulsion des corps gras avec 0,50 à 1 gramme $^0/_0$ de saponine.

Lotion hygiénique d'eucalyptus pour les cheveux, par Ma'Ruiz et Roca, à Buenos-Ayres. — (Br. 275364. — 25 février 1898. — 6 juin 1898)

Objet du brevet. — Indiqué par le titre.

Description. — Décoction de 80 grammes d'eucalyptus dans un litre d'eau, 10 grammes d'acide salicylique, 0,20 cgr. de teinture de cantharide, alcool en quantité suffisante pour que la lotion pèse 25°.

Procédé de fabrication du savon à froid, par Grote, rep. par Nauhardt. — (Br. 277445. — 27 avril 1898. — 12 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire un savon à froid au moyen d'huile de palme, de soude, d'une liqueur sucrée fermentée, de fécule et de silicate.

Description. — On prend 25 parties de sucre, mélasse, ou déchets de sucrerie ou raffinerie. On ajoute 50 parties d'eau, on laisse reposer 15 jours jusqu'à commencement de fermentation. On additionne 4 parties de fécule à 28 parties de la solution, puis 40 parties de silicate. La moitié de ce mélange est ajoutée à 20 ou 25 parties en poids de soude à 40°B., on y mêle 16 parties d'huile de coco; quand la masse s'échauffe, on agite jusqu'à formation d'une pâte, puis on mélange à ce savon l'autre moitié prélevée.

Procédé d'épuration des huiles grasses et de tous corps gras en général, par Société The Globe Trading C° Limited, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 277546. — 2 mars 1898. — 18 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les corps gras par du chlorure de sodium ou de l'acide sulfurique étendu, ou du permanganate, à émulsionner, puis à soumettre à l'action d'un courant d'air.

Description. — Traiter les corps gras amenés à l'état liquide par une solution de chlorure de sodium à 10 $^0/_0$ ou bien ajouter de l'acide sulfurique à 1 $^0/_0$ ou du permanganate à 1/4 $^0/_0$, dans du lait ou du petit lait, etc., à une température de 45° à 55°C. On brasse pour émulsionner, puis on laisse reposer 12 heures à 40°C. Faire écouler l'émulsion dans une nouvelle solution de chlorure de sodium à 5 $^0/_0$ toujours à 35°C.-50°C. Faire arriver la solution dans un récipient clos et injecter de l'air à 50°C. ou 60°C. Au bout d'une demi-heure, l'émulsion a disparu. Refaire avec la matière grasse séparée de l'eau une nouvelle émulsion, puis baisser la température pour durcir la matière, si c'est du beurre, et la précipiter, si c'est une huile. Laisser reposer, chauffer à 50°C. pour permettre à l'huile de se séparer.

Nouveau procédé pour la fabrication de la terpine industrielle et du terpinol applicable à la parfumerie, par Rousset, rep. par Caron. — (Br. 278001. — 16 mars 1898. — 6 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'essence de térébenthine par l'acide azotique en solution aqueuse.

Description. — 4 litres d'essence de térébenthine, 2 litres d'acide azotique et 2 litres d'eau; dans ce procédé on remplace donc l'alcool du procédé ordinaire par de l'eau.

Procédé de fabrication d'un savon blanc donnant une dissolution claire et pure dans la benzine, par BORNEMANN, directeur de la BREMER CHEMISCHE FABRIK, à Hude-les-Brème, rep. par DANZER. — (Br. 278098. — 20 mai 1898. — 9 septembre 1898.)

Objet du brevet. — L'élaïdine est mélangée et saponifiée à 40°C. avec 10 parties de potasse caustique dans 17 parties d'eau ; on ajoute 5 °/₀ de tricrésol.

Préparation d'un nouveau parfum appelé « Ianthone », par SOCIÉTÉ DURAND, HUGUENIN et BARBIER, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 278338. — 26 mai 1898. — 19 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Condensation du lipial ou limonal avec la méthylpenténone ; on obtient une cétone à chaîne ouverte à 4 liaisons éthyléniques. C'est une huile jaunâtre bouillant à 180°C.-185°C. sous 10 millimètres. Cette cétone ou pseudoianthone n'a pas d'odeur caractéristique. On la transforme en isomère par l'action de l'acide sulfurique. La ianthone obtenue bout à 161°C , son odeur rappelle celle de la violette.

Description.— Condenser à la température ordinaire, par 15 heures de contact, quantités équimoléculaires de lipial et d'oxyde de méthyle et 10 centimètres cubes d'une solution de soude à 10 °/₀. Aciduler à l'acide acétique, enlever les produits volatils par un courant de vapeur d'eau, puis extraire l'acétone avec l'éther, rectifier dans le vide ; on obtient ainsi la pseudoianthone qui distille à 180°C.

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CHO+CH^3-CO-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^3=$$

$$=H^2O+CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CH=CH-CO-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}-CH^3$$

Pour transformer en ianthone, on agite la cétone avec six fois son poids d'acide sulfurique à 65 °/₀ en refroidissant, puis on soumet à la température ordinaire pendant une demi-heure, puis 1/4 d'heure à 35°C. On verse sur de la glace et on rectifie dans le vide ; le produit passe à 162° sous 10 millimètres de pression. Sa constitution est représentée par le schéma suivant :

CH³
|
C
CH² CH — CH = CH — CO — CH = C — CH³
|
CH³
=
CH² C ⟨ CH³ / CH³
CH

CH³
|
CH
= CH² C — CH = CH — CO — CH = C ⟨ CH³ / CH³
CH² C ⟨ CH³ / CH³
CH

Nouveau procédé de préparation d'un savon antiseptique contenant du mercure sous forme soluble, par EHRHARDT, rep. par MATRAY. — (Br. 275445. — 9 février 1898. — 10 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du caséinate de mercure dans du savon d'huile de palme.

Description. — 100 kilogrammes d'huile de coco sont saponifiés avec 50 kilogrammes de soude caustique à 37°C. On ajoute 2 kilogrammes de caséine mercurielle.

Nouvelle graisse consistante pour lubréfaction des machines, laminoirs, pour la trempe des aciers et autres applications, par HAGYI RISTIC, rep. par BERT. — (Br. 275458. — 1ᵉʳ mars 1898. — 10 juin 1898)

Objet du brevet. — Graisse lubréfiante faite avec une décoction de Carragheen, du suint, de l'huile minérale, etc.

Description. — 1° Faire macérer 24 heures 6 parties en poids de Carragheen avec 200 parties d'eau, cuire en consistance gélatineuse. 2° Chauffer un mélange de 12 parties de suint neutre et 10 parties de suint, 73 d'huile minérale, 30 de graisse ou de la masse de carragheen ci-dessus.

Perfectionnements apportés à la préparation des corps gras employés pour l'éclairage ou comme lubréfiant, par Leclerc, rep. par Chassevent. — (Br. 276158. — 21 mars 1898. — 30 juin 1898.)

Objet du brevet. — Addition d'une solution alcoolique de camphre dans la proportion de 5 à 15 % du poids de graisse.

Application du liège à la fabrication du savon, dans le but de le rendre plus léger, dénommé « Flotteur Bosse », par Société Vve Bosse et Fautier. — (Br. 276282. — 24 février 1898. — 5 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du liège pulvérisé dans du savon.

Description. — Mélanger 5 kilogrammes de liège pulvérisé et 5 kilogrammes de poudre de savon : incorporer dans 90 kilogrammes de savon en copeaux.

Teinture pour les cheveux et la barbe, par Posner, rep. par Nachardt. — (Br. 276298. — 25 mars 1898. — 5 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Teinture consistant en un mélange d'ursol et de manganèse, 5 grammes pour un litre d'eau. Traiter les cheveux avec cette liqueur et passer ensuite à l'eau oxygénée.

Nouveau mode de préparation d'un dérivé nitré et d'un hydrocarbure obtenu par déshydratation d'un mélange d'acétones de la série grasse et utilisable en parfumerie, par Bauwens, rep. par Bert. — (Br. 277208. — 21 avril 1898 — 3 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide sulfurique fumant sur un mélange d'acétone et de méthylisobutylcétone.

Description. — Mélanger 4 volumes d'acide sulfurique à 5 volumes d'acétone ordinaire et 2 volumes de méthylisobutylcétone ; distiller après 24 heures, fractionner et recueillir ce qui passe entre 190°C.-215°C. Nitrer avec 3 volumes d'acide sulfurique fumant et 5 volumes d'acide azotique. La méthylisobutylcétone provient de la distillation sèche d'un mélange d'acétate et de valérianate de chaux.

Nouveau corps dénommé pseudoionone et ses diverses transformations avec leur application industrielle notamment en parfumerie, par Tiemann. Cert. d'add. au brevet pris le 27 avril 1893. — (Br. 229683. — 8 avril 1898. — 25 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'acétoacétate d'éthyle sur le citral qui donne l'éther éthylionone carbonique, lequel par saponification donnera la β-ionone.

Description. — 1° Chauffer 5 à 6 heures au bain-marie 116 parties de citral, 98 parties d'acétoacétate d'éthyle, 150 d'acide acétique glacial, 150 d'acétate de soude fondu et 150 d'anhydride acétique. On verse cinq parties d'acide sulfurique concentré, bien refroidi, la température étant de 2 à 7°. On verse après 10 minutes sur la glace et on extrait à l'éther. On distille et l'on obtient l'éther éthylionone carbonique qui distille sous 11 millimètres de pression à 160°C. $D = 1{,}0387$ à $+ 19°C$. $n = 1{,}5110$.

2° Cet éther est facilement saponifiable. On chauffe au bain-marie 20 parties de cet éther 10 à 15 minutes avec une solution de 15 parties de potasse dans 150 parties d'alcool, on étend d'eau, on acidifie et on reprend avec beaucoup d'éther. L'acide ionone carbonique obtenu fond à 208°C. Chauffé à la pression ordinaire vers son point de fusion, cet acide donne un isomère nouveau de l'ionone. C'est la β-ionone.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRE. — CAOUTCHOUC

Procédé de régénération du caoutchouc vulcanisé, par Société a responsabilité limitée, Deutsche Gummi Gesellschaft, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 273901. — 10 juin 1898. — 20 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre les déchets de caoutchouc dans l'aniline, la toluidine en chauffant à 140°C.-180°C.

Perfectionnement dans la fabrication du caoutchouc, par Worck et Pœhner. — (Br. 274821. — 8 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de pouvoir, pendant qu'il se trouve à l'état non vulcanisé, manipuler le caoutchouc sans avoir besoin de mandrins, moules ou supports, et cela en le soumettant à une température suffisamment basse, de manière à ce qu'il ait atteint un degré de rigidité suffisant et pouvant durer un certain laps de temps pour permettre la manipulation et la vulcanisation. La température peut être de 5 à 20° au-dessous de zéro Fahrenheit.

Nouveau procédé de préparation de la térébenthine, par Lesca, rep. par Casalonga. — (Br. 275569. — 4 mai 1898. — 13 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller la térébenthine avec 10 % d'une solution de chlorure de sodium. Cette solution doit marquer 5 à 15°B.

Nouveau procédé pour l'extraction de la gutta-percha des feuilles de l'arbre à gutta, pour l'épuration de cette gutta et l'obtention d'acide oxalique comme sous-produit, par Mauny, 15, rue de la Fraternité, à Bagnolet (Seine).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les feuilles de gutta par une solution alcaline et sous pression.

Description. — On soumet les feuilles à l'action d'une solution faite avec : eau 90 parties, lessive des savonniers 10 parties, lessive de potasse à la chaux 2 parties. On chauffe à la vapeur sous 20 atmosphères de pression. La liqueur contient des oxalates qui se déposent et que l'on décompose ensuite ; quant à la gutta, on la retire avec de l'éther de pétrole.

Procédé de dévulcanisation du caoutchouc, par Clark, rep. par de Mestral. — (Br. 276175. — 22 mars 1898. — 30 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du caoutchouc avec les vapeurs d'un dissolvant (gazoline) en chambre close et sous pression.

Procédé de solidification du pétrole brut et raffiné et des résidus de pétrole, par Berntrop et van Ledden Hulseboch. — (Br. 276847. — 9 avril 1898. — 20 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le pétrole de résine, de chaux et de houille.

Description. — Dissoudre 45 kilogrammes de résine ou d'acide abiétique dans 270 kilogrammes de pétrole à 100°C, puis brasser avec 60 kilogrammes de chaux éteinte et 30 à 35 °/₀ d'eau, ajouter enfin 625 kilogrammes de houille et mouler en briquettes.

Vernis nouveau essentiellement économique par Casey, 16, rue d'Enghien (Paris). — (Br. 277175. 20 avril 1898. — 2 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un vernis à base de résine, d'huile de lin, de pétrole, d'essence de térébenthine et d'acétate de plomb.

Description. — On prend : Résine quelconque 525, pétrole 350, huile de lin 50, essence de térébenthine 50, acétate de plomb 25. Ajouter une certaine quantité de siccatif en raison de la température.

Emploi de l'huile d'Œleococca solidifiée par la chaleur pour incorporer au caoutchouc, à la gutta et autres gommes élastiques naturelles, par Répin, boulevard Montparnasse, 23, Paris. — (Br. 278141. — 21 mai 1898. — 12 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Chauffer l'huile d'Œleococca à 250°C. ; elle se solidifie et peut être incorporée au caoutchouc et autres gommes.

PAPETERIE

Emploi et utilisation ou transformation du cactus avec ou sans épines à la fabrication de la pâte à papier, par Pellerin et Courteas, à Tunis. — (Br. 273846. — 1er janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Fabrication de carton d'amiante imperméable, par Société Hamelle et Chedeville, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 274080. — 14 janvier 1898. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Introduction d'environ 3 °/₀ du poids de l'amiante de matière grasse quelconque.

Perfectionnements dans les papiers-porcelaine, par Société dite Publishing, Advertising and Trading Syndicate Limited, rep. par de Mestral. — (Br. 274295. — 22 janvier 1898. — 6 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le papier avec des produits spéciaux, suivant la couleur à donner, et contenant de la nitrocellulose et du camphre.

Description. — Pour papier à surface terre cuite, on prend : Blanc de zinc français 6,123 kil., brun permanent 0,453 kil., rouge écarlate ou brique 0,689 kil., jaune sombre 0,609 kil. On broie avec un mélange de 0,689 kil. de nitrocellulose, 0,689 kil. de camphre, 13,629 lit. d'alcool et 0,994 lit. d'huile de ricin. 2° Pour papier à surface saumon, on emploie, 6,123 kil. de blanc de zinc français, 11,8 gr. brun permanent, 11,8 gr. de rouge écarlate ou brique, 85 grammes jaune sombre, 510 grammes de cellulose nitrée, 510 grammes de camphre, 9,663 lit. d'alcool et 0,852 d'huile de ricin. 3° Papier blanc à surface chromée : 6,123 kil. blanc de zinc, 453 grammes de nitrocellulose, 453 gr. de camphre, 9,086 lit. d'alcool, 0,852 lit. d'huile de ricin.

Procédé pour obtenir la pâte à papier par l'électrolyse, par Nodon, Bretonneau et d'Alton Shée, rep. par Caron. — (Br. 278386. — 28 mai 1898. — 20 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer à la température ordinaire la pâte à papier par électrolyse en imprégnant la matière d'une solution alcaline ou alcalino terreuse, de silicates ou de sulfures alcalins, et en soumettant à l'action d'un courant d'un faible voltage.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Procédé pour le chaulage, l'alunage et la mise en suif des cuirs en général et plus spécialement des cuirs dits de Hongrie, par Ayrault et Welker. — (Br. 273780. — 4 janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de la pression pour le chaulage, l'alunage et la mise en suif des cuirs.

Procédé de tannage par immersion et compression, par Martin, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 274050. — 14 janvier 1898. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer la peau dans des fosses avec les produits tannants et à la comprimer contre un plancher ou couvercle placé dans le haut.

Perfectionnement apporté au traitement des peaux, par Tullis. — (Br. 274157. — 18 janvier 1898. — 2 mai 1898.)

Objet du brevet. — Emploi du formol dans le traitement des peaux.

Nouveau produit imitant le cuir et son procédé de fabrication, par Soulage, frères. — (Br. 274717. — 5 février 1898. — 20 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'imprégner de l'étoffe avec un mélange composé de soufre, d'huile, d'essence, de colle et de couleur.

Description. — Enduire les étoffes avec le mélange suivant : Soufre 1 partie, huile de colza 2 parties. Chauffer jusqu'à épaississement, laisser refroidir, ajouter 2 parties de benzine lourde, laisser 24 heures,

Puis, on additionne de 4 parties d'huile de lin cuite, 3 parties d'essence minérale, 1 partie de colle gélatine, 2 parties de couleur variable.

Nouveau procédé de fabrication d'un cuir dit « L'Incorruptible » imperméable, imputrescible spécialement destiné à la fabrication des casques et coiffures en une seule pièce, par ANGOT, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 275625. — 5 mars 1898. — 17 juin 1898.)

Objet du brevet — Procédé consistant à immerger le cuir dans un mélange de corps gras, de cire, de gutta, de caséine. etc.

Description. — On prend : corps de mouton ou de cheval 10 parties, suif pressé 15, caséine 5, albumine 5. cire vierge 10. gutta 20, colophane 5, dégras 5, huile de saindoux, de ricin, de baleine, etc., mélangées à parties égales 20 parties, gélatine 5, essence de bouleau, traces. Immerger le cuir à la température de 60°C. pendant plusieurs jours.

Nouveau procédé de conservation et de mégissage des peaux, par DE GUNSBOURG, rep. par BLÉTRY. — (Br. 275641. —. 5 mars 1898. — 17 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux à l'action du sulfhydrate de sulfure de calcium puis à les passer en bain de bisulfite d'alumine et de chrome, et enfin dans un mélange de farine et de glycérine.

Description. — Les peaux en tripes, où fraiches ou sèches et mises à l'eau pour être rendues en tripes sont soumises pendant au moins une heure à l'action d'un bain de 3 parties d'eau et d'une partie de sulfhydrate de sulfure de calcium à l'état naissant. Puis on les épile et les écharne et on les mégit si elles doivent être mégies. On les plonge ensuite dans un bain composé de 10 parties d'eau et d'une partie de bisulfite d'alumine ; on retire, on égoutte et passe en bain ammoniacal; ce bain peut contenir un sel de chrome tel que du chromate de soude. par exemple. On égoutte et l'on passe dans des foulons turbulents avec une pâte formée de 8 parties de farine de froment, 1 partie de glycérine et le résidu de précipitation du bain ammoniacal. On teint ensuite et l'on achève comme d'habitude.

Procédé de fabrication d'un produit nouveau de cuir factice dit « Cuir de Kerglas », par SOCIÉTÉ HUET, frères. à Pontrieux (Côtes-du-Nord). — (Br. 275739. — 17 mars 1898. — 18 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ramollir le cuir dans un liquide tel qu'un hydrocarbure, une essence. de l'éther, etc., puis, à le défibrer et à mélanger ce cuir à une solution concentrée de caoutchouc et de gutta, etc.

Perfectionnement aux procédés de fabrication du cuir, par PULLMANN, rep par SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DEE INVENTIONS MODERNES. — (Br. 276333 — 26 mars 1898. — 6 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à soumettre les peaux à l'action du formol, puis d'un savon de potasse.

Description — Deux quintaux de peaux, fourrures, pelleteries, etc., préparées par lavage à l'eau, etc., sont mis dans un tambour tournant avec 450 à 550 litres d'eau distillée, à une température de 30°C. On ajoute par portions de 4 à 5 litres à la fois toutes les 15 minutes environ. une solution faite avec : aldéhyde formique à 36 $^0/_0$ 8 kilogrammes environ, carbonate de sodium 16 kilogrammes, eau distillée quantité suffisante pour faire 45 à 50 litres. On laisse 12 à 48 heures environ ; puis on traite par une solution de 8 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque dans 450 à 550 litres d'eau à 30°-40°C.. pour enlever le carbonate alcalin, enfin on soumet à l'action d'une solution de savon mou à 66 $^0/_0$ de potasse contenant 5 kilogrammes de savon et 5 kilogrammes de chlorure de sodium dans 365 litres d'eau environ, pendant un temps plus ou moins long variant de 3 à 6 heures.

Nouveau procédé de tannage rapide s'appliquant aux cuirs et peaux en général, par LASCOMBÉS, fabricant de produits chimiques, à Souillac (Lot). — (Br. 276642. — 7 avril 1898. — 16 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage avec des jus tanniques dont on augmente graduellement le degré et la température.

Description. — Les peaux gonflées et épilées par les procédés ordinaires sont traitées par un bain de jus tanniques contenant 5 à 15 kilogrammes pour 100 kilogrammes de jus d'une émulsion faite avec : huile minérale 100 kilogrammes, hypophosphite de soude 1 kilogramme. A la mise en cuve les jus doivent marquer 20 dixièmes au pèse-tannin Baumé. Lorsque la température du jus qui est chauffé atteint 25°C., on arrête la marche de l'éjecteur qui verse le jus sur les peaux. Puis, tous les jours, l'extrait est renforcé matin et soir de façon à obtenir un maximum après 2 ou 5 jours suivant les peaux. Le degré maximum varie suivant la nature des peaux. A 90 dixièmes, on s'arrête en général à 40°. La durée du tannage varie de 5 à 10 ou 12 jours.

Composition destinée à remplacer le cuir et le caoutchouc, par SOCIÉTÉ BRANDON et fils, 5, rue de Provence (Paris). — (Br. 276674. — 5 avril 1898. — 16 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Produit constitué principalement par un mélange de pâte de bois, de caoutchouc dissous, de craie et de noir de fumée, etc.

Description. — On mélange ensemble : pâte de bois chimique sèche 50 $^0/_0$, dissolution de caoutchouc 25 $^0/_0$, craie 20 $^0/_0$, noir de fumée 2 1/2, soufre 2 1/2 pour remplacer le caoutchouc.

Pâte de bois 60, dissolution de caoutchouc 20, craie 15, noir de fumée 2 1/2, soufre 2 1/2 pour remplacer le cuir. On lamine et sèche à 93°-107°C.

Procédé perfectionné de décoloration des extraits de tannage et des cuirs traités par ces extraits, par SOCIÉTÉ DES TANNEURS DE REDON, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 276741. — 6 avril 1898. — 20 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Addition d'acide sulfureux au moment du tannage. La proportion d'acide sulfureux peut varier de 7 à 10 $^0/_0$ du poids de l'extrait à 25°B.

Procédé pour l'amélioration des matières servant à préparer les cuirs, par MARCUS, négociant à Londres, 149, Fenchurch Street. — (Br. 276869. — 12 avril 1898. — 21 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du caoutchouc pur ou vulcanisé ou de la gutta privée ou mélangée de silicate de magnésie avec 2 ou 20 fois de suc de *Rhus vernicefera.*

Nouveau procédé de tannage des cuirs, par PROST et GODARD, rep. par GRIMONT et KASTLER. — (Br. 277040. — 16 avril 1898. — 26 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le cuir par une solution de chlorure de sodium acidulée d'acide sulfurique, puis à soumettre à l'action d'un composé résineux.

Description. — Tremper les cuirs après travail en rivière dans une solution faite avec 89, 2 °/₀ d'eau, 9 °/₀ de chlorure de sodium et 1,8 °/₀ d'acide sulfurique à 66°B.; sécher dans la sciure de bois, puis imprégner d'un corps quelconque, tel que copahu, goudron, résine, etc.

Nouveau cuir obtenu par le tannage de la peau de lapin domestique ou autre, par KNOFF, rep. par LAMBLIN, à Roubaix (Nord). — (Br. 277715. — 31 mars 1898. — 26 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épiler les peaux de lapin en les soumettant à l'action d'un mélange de chaux et d'orpiment, puis à les plonger dans un bain de cachou et de sumac.

Description. — Appliquer sur la peau, partie chair, un mélange de chaux et d'orpiment, puis on la laisse 24 heures dans le bain pour permettre au poil de tomber. On enlève ce dernier, on lave pour enlever la chaux et l'orpiment, puis on passe dans un nouveau bain composé de : cachou 2 kilogrammes, sumac 2 kilogrammes ; on laisse 24 heures, puis on replonge dans le même bain à 35°C.

MÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Procédé pour améliorer les qualités des aciers, par BUDZINSKI et SCHOUWALOFF, rue des Arquebusiers, à Paris. — (Br. 273890. — 10 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer l'acier chaud dans un mélange de farine de sarrazin, de farine de maïs, de charbon de bois, etc.

Description. — On prend : farine de sarrazin 450 grammes, farine de maïs 220, charbon de bois 300, poivre rouge 15, assa fœtida 15 ; on met l'acier dans ce mélange et on laisse refroidir.

Procédé pour utiliser toute espèce de fonte de fer en toutes proportions pour la fabrication de l'acier dans les fours à sole basique ou acide, par WALRAND, rep. par THIRION. — (Br. 273961. — 11 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — 1° Emploi pour la fabrication de l'acier sur sole basique ou acide de toutes sortes de fontes sulfureuses ou phosphoreuses ou non en toutes proportions, étant donné que l'on soumet l'acier à une série d'épurations ou d'affinages consistant à enlever le soufre s'il y a lieu ; 2° Enlever le silicium, le phosphore et partie du carbone dans un four acide ou basique au moyen de la formation dans le four lui-même d'une sole plus ou moins pâteuse composée d'un mélange de fonte, de riblons, de minerai de fer et de manganèse et d'une base alcalino-terreuse, telle que la chaux, la magnésie ou la chaux magnésienne, la dite sole étant destinée à disparaître pendant l'opération, chacun de ses éléments servant soit à enrichir le bain, soit à lui enlever ses éléments nuisibles tels que le silicium et le phosphore ; 3° Séparer la scorie du bain métallique soit dans le four lui-même, soit en le coulant dans une poche ; 4° Continuer l'affinage dans la poche intermédiaire au moyen de minerai riche, et terminer l'opération à la manière ordinaire, directement dans le premier four, si l'on s'est contenté de retirer la scorie par les portes ou par un trou de coulée convenablement disposé, ou en remuant la fonte débarrassée de la scorie par la coulée dans une poche intermédiaire, ou dans un deuxième four à sole acide ou basique destiné à l'affinage final, ou enfin en coulant directement du premier four dans le deuxième et effectuant la séparation de la scorie, où elle commence à apparaître dans le chenal qui réuni le premier four au deuxième.

Procédé de soudure de la fonte, par PICH, rep. par FABER. — (Br. 275269 — 23 février 1898. — 3 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nettoyer les surfaces à souder, puis à chauffer et à recouvrir les deux parties à réunir, appuyées l'une contre l'autre, avec une pâte composée d'oxydule de cuivre et d'un fondant tel que borax ou autres, etc.

Manière nouvelle de former des agglomérés de minerai métallique à l'état de déchets ou de poussière, par TAVERNIER, ingénieur, 8, rue de l'Arcade (Paris). — (Br. 274876. — 9 février 1898. — 23 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à classer le minerai pour l'enrichir, puis à le mélanger avec de la castine, enfin à le mêler avec du charbon additionné de silicate d'alumine en petite quantité.

Procédé pour extraire et rendre utilisables les métaux, en particulier le fer contenu dans les haldes, par KLÉBER et TIMAR. — (Br. 276457. — 29 mars 1898. — 11 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la poussière de minerai est mélangée avec de la chaux calcinée, le tout étant additionné d'un silicate comme agent de liaison, et ensuite avec un mélange de chaux et de fondants pour former une masse plastique que l'on moule et durcit dans des chaudières de compression à la vapeur à haute pression ou surchauffées. Après quoi, on fait fondre ces briquettes avec du coke au besoin.

Procédé pour tremper l'acier, par BEHR et WALLFISCH, rep. par NAUHARDT. — (Br. 276789 — 8 avril 1898. — 21 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acier au rouge cerise, puis à l'immerger un temps très court dans de l'eau chauffée, puis un temps plus long dans de l'huile et enfin dans un bain de pétrole pour le refroidissement.

Fabrication et application d'un alliage de fer et nickel non dilatable, par SOCIÉTÉ ANONYME DE COMMENTRY et FOURCHAMBAULT, cert. d'add. au brevet 262737. — (3 mai 1898. — 23 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de réduire encore le coefficient de dilatation des alliages à faible dilatation.

Description. — Chauffer l'alliage au rouge cerise clair, tremper dans l'eau, ce qui rend l'alliage plus malléable. On peut répéter cette opération plusieurs fois ; l'alliage est ensuite étiré à froid ou à basse température dans une filière ou laminoir, etc., pour produire l'écrouissage. La trempe seule réduit déjà la dilatation, l'étirage le réduit encore.

Nouveau procédé électrométallurgique pour la production de fer, d'acier et ses alliages avec le chrome, le tungstène, le nickel, le manganèse, etc., par STASSANO, capitaine d'artillerie de l'armée italienne, à Rome, rep. par MATRAY. — (Br. 278183. — 23 mai 1898. — 13 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser l'énergie calorifique de l'arc voltaïque pour déterminer d'abord la réduction des oxydes de fer et des métaux que l'on veut y allier, et ensuite la fusion des masses métalliques ainsi réduites pour obtenir le produit final à l'état fluide.

Description. — On choisit soigneusement à la main le minerai, de quelque catégorie qu'il soit, on le concasse, le pulvérise, le tamise, le lave, etc., etc , sèche et analyse pour savoir quelle quantité de charbon, de chaux et de silice on doit lui ajouter. On mélange le minerai avec les fondants et le charbon et on humecte avec 5 à 10 $^0/_0$ d'eau, on comprime à 150 ou 200 kilogrammes par centimètre carré, puis on réduit en grains de 4 à 5 centimètres de grosseur et on charge le four.

Poudre dite fin de siècle, par SCHELCHERT, à Lille (Nord). — (Br. 278202. — 26 mai 1898. — 15 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Poudre pour boucher les fuites, fentes, cassures, soufflures, dans les pièces métalliques fondues en tout métal, composée de chaux de Tournay, sel ammoniac, soufre, résine, farine de seigle, suie.

Procédé de finissage des tôles de fer et des plaques d'acier, par THÉOBALD, rep. par BLÉTRY. — (Br. 278234 — 24 mai 1898 — 15 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les plaques empilées et placées dans une caisse à recuire, dont tous les joints sont bouchés pour empêcher l'accès de l'air, au degré de chaleur de recuit pendant environ 6 heures, puis à laisser refroidir et ensuite à chauffer dans les mêmes conditions pendant 25 minutes, jusqu'à 400° et 800°. On expose enfin à l'air jusqu'au degré d'oxydation voulu et on passe entre des cylindres polis à une température de 150 à 450°C.

Fabrication perfectionnée de l'acier, par HADEFIELD, rep. par BRANDON. — (Br. 278273. — 25 mai 1898. — 16 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Fabrication d'un acier dur de qualité supérieure susceptible d'être laminé et forgé comme les autres aciers et pouvant facilement subir la trempe avec moins ou sans plus de tapures que l'acier au creuset.

Description. — Pour cela, on ajoute à de la fonte décarburée pratiquement exempte de manganèse ou en contenant très peu, une proportion de carbone variant de 0,60 à 2,5 $^0/_0$, par l'introduction d'une matière carbonée, comme la fonte blanche pure de bonne qualité exempte de soufre, de phosphore et de manganèse, et par addition de silicium et d'aluminium (environ 0,20 $^0/_0$) exempt de manganèse qui rend l'acier cassant. En ajoutant jusqu'à 7 $^0/_0$ de nickel, on obtient des aciers au nickel durs et supérieurs. Le fer employé est celui utilisé actuellement dans la fabrication de l'acier acide, on le décarbure de préférence au convertisseur. A ce fer, on ajoute les corps carburants, à l'état fondu, ainsi que le silicium et l'aluminium ou tous les deux ensemble. Il est important de ne pas ajouter les corps carburants ainsi que l'aluminium et le silicium pendant la fusion au convertisseur. Le silicium peut être mélangé à l'état de ferro-silicium et le nickel sous forme de ferro-nickel.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER. — ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Procédé de fabrication du nickel métallique au moyen du nickel-carboxyle et appareils servant à cette fabrication, par MOND, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 274079. — 14 janvier 1898. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le nickel carboxyle sur des fragments ou billes de nickel maintenus à la température de décomposition du carboxyle (200°C). Le nickel se dépose sur les billes en mouvement et qui augmentent ainsi de grosseur. Lorsqu'un certain nombre de billes ont acquis une grosseur voulue, on les sépare au tamis, sans arrêter la formation du dépôt, et les billes plus petites restent dans la fabrication.

Fabrication de fil bi-métallique en acier et argent, par MARTIN, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 273829. — 6 janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à déposer d'abord, par voie galvanique, une couche de cuivre ou d'étain sur une barre métallique, puis à frotter cette barre avec du cyanure d'argent et de la crème de tartre. On lave, nettoie, sèche et place la barre sur une table recouverte de toile : on étale des feuilles d'argent sur la table et on y place la barre que l'on enroule avec ces feuilles. On entoure ensuite en spirale une lanière de chanvre autour du barreau recouvert d'argent, et on porte dans un four composé de plusieurs tubes en fonte que l'on chauffe à 500° ou 600°C.; on retire aussitôt le barreau, on brunit, puis on repasse dans un four à bois et l'on chauffe à la température voulue, puis on lamine, on réchauffe et repasse de nouveau au laminoir, enfin on tréfile avec précaution.

Soudure et fondant pour l'aluminium, par Hammond et Flint, rep. par Brandon. — (Br. 274562. — 1er février 1898. — 13 mai 1898.)

Objet du brevet. — Soudure composée d'étain, d'argent, de zinc et d'aluminium.

Description. — Etain, 100 parties ; argent, 10 ; zinc, 10 ; aluminium, 1/10 de partie à 6 parties. Le fondant est constitué par un mélange d'iodure d'étain et de vaseline.

Nouvel alliage d'aluminium, par Meffert, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 274904. — 10 février 1898. — 25 mai 1898.)

Objet du brevet. — Alliage d'aluminium et de magnésium pouvant contenir de 10 à 60 parties de magnésium pour 100 d'aluminium.

Nouvel alliage pour souder l'aluminium, par Furno, rep. par de Mestral. — (Br. 274979. — 12 février 1898. — 26 mai 1898.)

Objet du brevet. — Alliage soudure composé de zinc, de plomb, d'étain, de cuivre, d'argent en proportions variables.

Description. — Voici quelques-unes de ces proportions : Zinc pur, 20 ; aluminium pur, 120 ; plomb, 40 ; étain, 2000 ; cuivre, 30 ; argent, 15. Fondre dans un creuset de graphite l'argent et le cuivre, puis l'aluminium, ensuite le plomb et l'étain.

Procédé et appareil pour la production électrométallique (?) **du zinc**, par Stepanoff, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 275965. — 15 mars 1898. — 23 juin 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de diaphragmes en parchemin et d'un double courant de circulation de l'électrolyte pour l'électrolyse du sulfate de zinc. Application de cathodes ayant des arêtes et des angles arrondis.

Perfectionnements relatifs à la production électrolytique d'alliages métalliques et aux appareils destinés à cet effet, par Acker, chimiste à East-Orange (États-Unis d'Amérique), rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 276469. — 29 mai 1898. — 11 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre un sel fondu, par exemple du chlorure de sodium, à l'électrolyse, alors qu'il est étalé sur une masse fondue de métal lourd, tel que du plomb, par exemple, constituant cathode et formant ainsi un alliage, de telle sorte que la partie la plus légère et la plus riche formée à la surface se trouve transportée et accumulée dans une chambre adjacente, d'où elle déborde et d'où elle peut être soutirée périodiquement, ou bien où le sodium peut être extrait, par volatilisation, de la surface libre et exposée de l'alliage, et recueilli à part.

Procédé de fabrication de glucinium métallique, par Lillemann, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 276873. — 12 avril 1898. — 21 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Réduire les minerais de glucinium en présence de composés fluorés par électrolyse ignée ou par l'action de la chaleur.

Procédé de séparation électrolytique du cobalt, par Cohen, rep. par Chassevent. — (Br. 277085. — 18 avril 1898. — 28 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Séparation électrolytique du nickel et du cobalt basée sur le fait que les sels de cobalt produisent toujours un dépôt de peroxyde à l'anode, tandis que ceux du nickel n'en produisent pas. (Dans quelles conditions ?)

Procédé de préparation du « Polinium », par Reeser, rep. par Maulvault. — (Br. 278006. — 17 mai 1898. — 6 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du *Polinium* des minerais du platine.

Description. — On broie le minerai en poudre fine pour en séparer les traces de fer au moyen d'un barreau aimanté. On chauffe pour éliminer les traces de mercure, puis on soumet à l'action d'un mélange de 125 grammes d'acide chlorhydrique et de 15 grammes d'acide azotique ajouté goutte à goutte. On fait évaporer, et on recommence plusieurs fois le traitement, jusqu'à ce que plus rien ne se dissolve. La dissolution A obtenue contient le platine, le palladium, le polinium, le rhodium, le ruthénium, beaucoup d'iridium et un peu de cuivre, et le précipité contient un peu d'osmium en paillettes brillantes, surtout lorsque l'acide azotique a été employé à trop forte dose. Après avoir étendu cette solution de 15 fois son volume d'eau environ, on y verse une solution froide de chlorure d'ammonium faite à froid. Le platine est précipité à l'état de chlorure double. Le précipité calciné est traité par l'eau régale (acide chlorhydrique 10, acide azotique 15, eau 30). Le platine est dissous tandis que l'iridium reste intact. On recommence le traitement ammoniacal de la liqueur A, tant que le précipité n'est pas d'un jaune foncé. Le chlorure ammoniacal calciné donne le platine.

Les autres métaux contenus dans la liqueur ammoniacale sont séparés en laissant 24 heures en repos en présence d'une lame de zinc. Le dépôt formé est lavé à l'eau régale faible (50 parties d'eau régale dans 1 litre d'eau). La liqueur filtrée est rejetée, tandis que le précipité est traité avec un mélange de 30 grammes de carbonate de soude et 30 grammes de cyanure de potassium. On obtient tout le palladium à l'état d'une poudre noire, tandis que l'iridium est à l'état de cyanure. On abandonne le cyanure d'iridium en vase clos à la température ordinaire, il se dépose du palladium qu'on sépare de la solution par filtration. La solution filtrée est traitée par un peu d'acide chlorhydrique, 15 à 30 grammes environ, puis on évapore et on reprend par 250 grammes d'alcool à 93°. On obtient une liqueur contenant tout le rhodium et le polinium. On chauffe, on évapore au bain-marie, on calcine et on obtient le polinium à l'état métallique.

Perfectionnements dans le traitement de la matte de cuivre, par Colqukoum, rep. par Danzer. — (Br. 278016. — 17 mai 1898. — 6 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement de la matte de cuivre par le procédé Bes-

semer, à soutirer la matte fondue du fourneau à soufflerie, à la maintenir en fusion par une source de chaleur indépendante, telle que celle obtenue dans un four à réverbère, et à en modifier la teneur par l'addition de matières convenables, telles que la pyrite de fer.

Perfectionnement dans les procédés de galvanisation des métaux, par WILDER, rep. par CASALONGA. — (Br 278035. — 17 mai 1898. — 7 septembre 1898.)

Objet du brevet — Procédé consistant à recouvrir le fer et l'acier d'un alliage de zinc, d'étain, de plomb, d'aluminium.

Description. — Les proportions de cet alliage sont les suivantes quoique variables : zinc 84 °/₀ en poids, étain 14 °/₀, plomb 1,5, aluminium 0,5. On plonge le métal dans le bain chaud maintenu à 600°-900° Fahrenheit (315-487°C). La chaleur nécessaire dépend beaucoup de la proportion d'étain. Pour 6 °/₀ de ce métal, la température de 900° est préférable, mais si la proportion est de 14 °/₀ 600° à 700° suffisent. Le métal est décapé ; on ajoute un fondant tel que celui des étameurs.

POUDRES ET EXPLOSIFS

Perfectionnement dans la fabrication des explosifs, par BENCKÉ, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 273865. — 7 janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger à du nitrate d'ammonium des corps résineux et des agents oxydants.

Description. — Pour fondre les corps résineux à une température aussi basse que possible, ajouter 2 parties 1/2 de bichromate de potassium ou un équivalent d'un autre, 3/4 de partie de carbonate de sodium ou de bicarbonate ; on peut modifier ces proportions. Laisser refroidir, réduire en poudre fine, ajouter 8 à 10 parties de cette poudre à 90-92 parties de nitrate d'ammonium. Chauffer 2 heures à 100°C pour sécher. Le mélange de poudre résineuse et de nitrate d'ammonium doit être malaxé dans un tambour rotatif au moment où il sort du four de dessication. Lorsqu'on n'emploie pas de bichromate, on opère ainsi. On fait fondre 1 patie à 1,5 p. de résine, on ajoute 1,5 p. de bicarbonate de sodium finement pulvérisé ou autre : On laisse refroidir, on broie en poudre très fine et mélange à 4 ou 5 parties de résine broyée en poudre très fine. Ajouter à l'état froid 93 à 94 parties de nitrate d'ammonium, puis sécher à environ 100°C.

Procédé de fabrication d'une poudre sans fumée dite « Unionite », par SCHRATZENTHALLER, rep. par MATRAY. — (Br. 275066. — 10 février 1898. — 31 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de poudre sans fumée en petites feuilles, ou en grains, consistant à soumettre des feuilles de papier à filtrer en coton à un mélange bien refroidi de 2 parties d'acide azotique à 48°B. et 1 partie d'acide sulfurique à 66°B. ou 1 partie d'acide azotique à 1,56 de densité et 3 parties d'acide sulfurique à 66°B. ou encore 4 parties du même acide nitrique et 10 parties d'acide sulfurique à 66°B. Après nitration au bout de plusieurs heures, on introduit les feuilles dans une solution à 5 °/₀ d'ammoniaque, on laisse 2 à 4 heures et on sèche à 18°R.

Procédé de fabrication de la poudre, par SOCIÉTÉ EXPLOSIVSTOFF-WERKE-SPIRALIT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTE HAFTUNG, rep. par GRIMONT et KASTLER. — (Br. 276745. — 6 avril 1898. — 20 juillet 1898).

Objet du brevet. — Procédé caractérisé en ce que, au lieu d'établir la charge entière avec une seule feuille de poudre, on emploie, en vue de l'obtention d'un résultat uniforme, une grande quantité de feuilles superposées et découpées constituant chaque chargement.

Minolite, par CORNET, poudrier, à Verviers, rep. par MATRAY. — (Br. 275574. — 4 mars 1898. — 13 juin 1898.)

Objet du brevet. — Poudre constituée par un mélange de nitrates de soude et d'ammonium avec de la trinitronaphtaline, de la sciure de québracho et de la résine.

Description. — Nitrate de sodium, 10 ; nitrate d'ammonium, 73 ; trinitronaphtaline, 11 ; sciure de québracho, 4 ; résine dissoute dans l'alcool, 2 parties.

Perfectionnements apportés aux explosifs, par STREET, rep. par THIRION. — (Br. 276200. — 22 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de poudre avec de la nitroglycérine, de la nitrocellulose, du picrate d'aniline, de l'huile et des chlorates, etc.

Description. — *Exemple* : Nitronaphtaline, 500 ; nitroglycérine, 400 ; huile de ricin, 100 ; chlorate de potasse, 2400 ; 2° Nitronaphtaline, 110 ; nitroglycérine, 50 ; huile de ricin, 60 ; chlorate de potasse, 780 ; 3° Nitronaphtaline, 120 ; huile de ricin, 80 ; dinitrocellulose, 10 ; chlorate de potasse, 800 ; 4° Chlorate, 800 ; nitrobenzine, 150 ; huile de ricin, 50 ; coton collodion, 10 ; 5° Chlorate, 800 ; nitrobenzène, 100 ; huile de ricin, 100 ; coton collodion, 10 ; 6° Binitrobenzène, 50 ; nitroglycérine, 40 ; chlorate de potasse, 10 ; huile de ricin, 240 ; 7° Nitrobenzène, 40 ; nitroglycérine, 40 ; huile de ricin, 20 ; chlorate, 240 ; 8° Azobenzol, 50 ; nitroglycérine, 46 ; huile de ricin, 10 ; chlorate de potasse, 240 ; 9° Binitrobenzène, 50 ; nitroglycérine, 50 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; chlorate, 240 ; 10° Nitraniline, 40 ; nitroglycérine, 60 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; chlorate, 240 ; 11° Azobenzol, 50 ; nitroglycérine, 50 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; chlorate, 240 ; 12° Chlorate, 720 ; binitrobenzène, 80 ; nitrobenzène, 90 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; 13° Chlorate, 720 ; binitronaphtol, 70 ; nitrobenzène, 100 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; 14° Chlorate, 720 ; nitraniline, 70 ; nitrobenzène, 100 ; coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; 15° Chlorate, 720 ; azobenzol, 70 ; nitrobenzène, 100, coton collodion, 10 ; huile de ricin, 10 ; 16° Chlorate, 88 ; picrate d'aniline, 2 ; huile de ricin, 10 ; nitrobenzène, 10.

Mélanges explosifs, par HILDEBRAND, rep. par GUDMANN. — (Br. 278163. — 21 mai 1898. — 13 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Mélange d'un hydrocarbure et d'un nitrate. L'original ne donne pas d'autres détails.

Procédé pour l'obtention d'un explosif à base de nitrate d'ammoniaque, par STUBENRAUCH, chimiste à Carlsruhe. — (Br. 278527. — 2 juin 1898. — 23 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Production d'un explosif à base de nitrate d'ammoniaque qui puisse se conserver dans les gargousses ordinaires de papier analogues à celles employées pour la dynamite, en ajoutant du ferrocyanure de potassium.

Description. — On fond le nitrate d'ammoniaque dans une capsule à double fond, avec du ferrocyanure de potassium, on ajoute 20 parties de trinitrotoluène fondu ou son sulfo. On peut additionner d'une matière qui la rende plus immuable à l'humidité, telle que 5 parties de gutta, résine ou autre, on peut encore additionner de carbonate de magnésie ou de soude, ou bien d'hydrocarbures, ou, enfin, de sciure de bois, de cellulose chauffée et imprégnée d'éther nitrique dans lequel on a fait dissoudre au préalable du nitrate de potasse. On prend 1 partie de cette cellulose ou sciure, on l'humecte à nouveau d'éther nitrique et on mélange à 19 parties de trinitrotoluène fondu.

Procédé pour la fabrication de matières explosives, par SOCIÉTÉ SPRENGSTOFF ACTIEN GESELLSCHAFT CARBONIT, rep. par BLÉTRY. — (Br. 278596. — 4 juin 1898. — 26 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication d'explosifs de force brisante moindre et modifiable à volonté par l'introduction de farine de blé, d'amidon et de dextrine.

Description. — *Exemple* : La carbonite composée comme suit : 25 °/₀ de nitroglycérine, 34 °/₀ d'azotate de potasse, 38,5 °/₀ de farine de froment, 1 °/₀ d'azotate de baryte, 1 °/₀ de poudre de tan, 12 °/₀ de soude, peut être transformée en ajoutant 5 à 10 °/₀ d'eau et chauffée, et, en séchant, en une masse agglutinée parfaitement homogène, dont ce procédé ne modifie pas la composition.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Procédé de fabrication de « Céramoniaza » soit d'une pâte de terre cuite pour poteries ou autres objets et matériaux de construction en général, par MICHELI, ingénieur et professeur à Florence. — (Br. 273905. — 10 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de pâte de terre cuite pour poteries ou autres objets et matériaux de construction en général, composée de terre cuite, ciment et sable.

Description. — Pour obtenir des briques, on mélange intimement de la terre cuite pulvérisée, 3 parties, avec ciment, 1 partie; sable, 1 partie. On moule ensuite en comprimant, on abandonne 20 à 40 jours. Après quoi, les briques peuvent être mises en œuvre. Pour les terres plastiques, aux substances ci-dessus indiquées, il faut ajouter un volume de cellulose.

Nouveau procédé de décoration du biscuit de porcelaine dure au moyen de couleurs demi-glaçures, par PEYRUSSON, 17, rue du Petit Tour, Limoges (Haute-Vienne). — (Br. 275194. — 19 février 1898. — 2 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à donner à la porcelaine dure, mate, dite biscuit, une demi-glaçure avec un certain lustre et un ton doux en peignant la surface de couleurs unies qui, au feu de cuisson, acquièrent simplement une demi-glaçure.

Description. — Pour obtenir ces couleurs de demi-glaçure, il suffit d'ajouter dans les fondants 20 °/₀ et plus de silice ou d'un silicate peu fusible ou même d'un oxyde métallique qui s'allie bien aux couleurs en diminuant leur fusibilité.

PHOTOGRAPHIE

Poudre magnétique sans fumée destinée à la photographie la nuit, par HENRY, 2, rue Jean de Beauvais, Paris. — (Br. 273933. — 11 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — Mélange de magnésium et de bioxyde de baryum.

Description. — *Exemple* : On mélange 30 parties de magnésium pulvérisé avec 25 parties de bioxyde de baryum et 15 parties de collodion médicinal.

Poudre fulgurante pour épreuves photographiques à la lumière artificielle, par Weiss, rep. par BLÉTRY. — (Br. 274070. — 11 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — Mélange d'aluminium et de perchlorate de potasse. Les proportions les plus favorables, quoique variables, sont : aluminium, 40 parties ; perchlorate, 60 parties.

Révélateur de pellicules et plaques photographiques, par PRÉVOTAT, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 274708. — 5 février 1898. — 18 mai 1898.)

Objet du brevet. — Production d'un révélateur photographique dénommé « Révélateur Marie-Louise », composé d'amidophénol, d'hydroquinone, de lithine et de sulfite de soude.

Description. — Pour 2 litres de liquide, on prend : eau, 2000; sulfite de soude anhydre, 150; hydroquinone, 10; paramidophénol, 8; lithine caustique, 10. Dissoudre la lithine dans 500 d'eau chaude, d'une part, d'autre part, on dissout les autres produits dans les 1500 d'eau restante, chaude, on ajoute ensuite cette dernière solution à celle de la lithine.

Papier pour reproductions héliographiques, par SOCIÉTÉ ACTIEN GESELLSCHAFT SCHERING, rep. par CASALONGA. — (Br. 276732. — 6 avril 1898. — 20 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Papier héliographique se développant dans l'eau. consistant à enduire et à sécher ensuite le papier ordinaire ferro-gallique avec une solution d'un mélange d'acide gallique ou autre substance qui colore les sels d'oxyde de fer, tels que les tannins, l'acide pyrogallique, etc., et d'un

acide organique ou inorganique qui ne colore pas les sels de fer dans l'alcool, l'éther, ou dans un autre dissolvant qui n'a pas la propriété de dissoudre les substances servant de base à la fabrication du papier ferrogallique.

Description. — Acide gallique, 150-200 grammes; acide tartrique, 50-80; alcool, 1 000; passer le papier dans cette solution.

ÉCLAIRAGE ET CHAUFFAGE

Transformation de la tourbe en charbon, par Jebsen, rep. par Blétry. — (12 janvier 1898. — 28 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la tourbe dans des cornues hermétiquement closes chauffées par l'électricité avec production d'une pression de plusieurs atmosphères.

Procédé de conservation des carbures servant à la production de l'acétylène, par Morin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 274045. — 13 janvier 1898. — 30 avril 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des carbures par un corps gras ou autres analogues, dans la proportion de 5 à 8 % en poids. On facilite l'imprégnation au moyen de la pression.

Fabrication industrielle et économique de manchons pour l'éclairage à incandescence par le gaz, par Denayrouze, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 275035. — 15 février 1898. — 28 mai 1898.)

Objet du brevet. — Manchons formés de nitrates de magnésie, de zircone, de chrome.

Description. — On prend ; Eau, 100 parties; nitrate de magnésie, 45 à 49 parties; nitrate de zircone, 1 à 5 parties; nitrate de chrome, traces (maximum 1/1000).

Perfectionnement aux allumettes, par Gordon, rep. par Blétry. — (Br. 274131. — 17 janvier 1898. 2 mai 1898.)

Objet du brevet. — Allumettes sans flamme ni phosphore.

Description. — Tremper les bouts dans la solution suivante : 87,5 parties de chlorate de sodium, 12,5 de gomme arabique, 7,5 de sulfate de fer, cuivre, etc., eau, 125. Après dessication, on trempe dans la composition suivante : 25 parties de cire fossile, 675 d'essence de térébenthine, 125 d'acide oléique, 375 d'huile de lin. Le frottoir est formé de phosphore amorphe, 25 ; sulfure d'antimoine, 12,5 parties; verre pulvérisé, 3,75; eau, 25; gomme arabique, 6,15.

Nouveau produit pour l'allumage automatique des gaz et vapeurs combustibles et moyens de l'appliquer, par Sauer et Reeser, rep. par Maulvault. — (Br. 274706. — 5 février 1898. — 18 mai 1898.)

Objet du brevet. — Produit formé par un mélange de différents sels de métaux de la série du platine.

Description. — On mélange intimement à 1 000 parties de coton d'amiante ou de laine de verre les corps suivants : polinium, 120-180 parties; ruthénium, 180-240 parties; osmium, rhodium, 20 à 26,5 parties. Un fil de platine est inséré dans la masse de ce mélange moulé en forme de pastilles, le fil sort de la pastille et arrive très près du brûleur ou de la veilleuse servant à allumer ce brûleur.

Emploi du sesquisulfure de phosphore dans la fabrication des allumettes, par Sevène et Cahen, route d'Aubervilliers, 44, à Pantin. — (Br. 274572. — 1er février 1898. — 13 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la substitution du sesquisulfure de phosphore au phosphore dans la fabrication des allumettes.

Description. — Sesquisulfure de phosphore, 90 grammes; chlorate de potasse, 200 grammes; peroxyde de fer, 110 grammes; blanc de zinc, 70 grammes; verre en poudre, 140 grammes; colle forte, 100 grammes; eau, 290 grammes.

Fluide destiné à la préparation des corps incandescents, par Société The Daylight Incandescent Naville C° Ld, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 275788. — 9 mars 1898. — 20 juin 1898.)

Objet du brevet. — Indications pour mélanges incandescents. Tout ce que nous avons trouvé d'intéressant dans ce brevet, ce sont les données suivantes :

L'oxyde de chrome communique une teinte rouge à la lumière ; l'urane une teinte jaune vif ; le tungstène une teinte rouge jaune ; le molybdène une teinte verdâtre et jaune ; le platine une teinte d'un fort rouge jaunâtre.

L'argent n'a pas grande action, mais prête à la cendre une grande cohérence et une grande durabilité.

La magnésie donne une lumière blanche, augmente le rendement lumineux ; en grande quantité, elle influe sur la durabilité du manchon.

L'antimoine augmente également le rendement lumineux, mais il rend le manchon fragile quand il est en trop grande quantité.

Nouveau produit susceptible de devenir incandescent avec l'aide d'une simple émission de gaz, par Rozinski et Ducruix, rep. par Chassevent. — (Br. 275890. — 12 mars 1898. — 23 juin 1898.)

Objet du brevet. — Alumine en gelée imprégnée de chlorure de platine et portée à une température de 120° C.

Procédé de fabrication de compositions pour allumettes chimiques, par Miram, rep. par Brandon. — (Br. 276182. — 22 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Emploi des hypophosphites et phosphites, plus spécialement de ceux de plomb.

Perfectionnements dans la fabrication de manchons servant à l'éclairage par incandescence, par Nicolle, rep. par Rabilloud. — (Br. 276260. — 25 mars 1898. — 2 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de soie chargée de bichlorure d'étain, de phosphate de soude, de silicate de soude et de sels susceptibles de faire des phosphosilicates insolubles. Après la charge, on traite avec une solution à 1-2 % d'un acide, on lave, on calcine.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de carbolignite, soit d'une pâte à base de poussières, détritus, etc., de charbons naturels, fossiles ou artificiels et de bois, par Micheli. — (Br. 273904. — 10 janvier 1898. — 26 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les matières réduites en poudre avec une solution d'alun, à sécher, puis à faire une pâte avec une solution formée de parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique dans laquelle on dissout du carbonate de magnésie jusqu'à cessation d'effervescence; on mélange cette pâte avec de la magnésie, après quoi on moule. On peut remplacer la magnésie par des oxydes de fer, de plomb et du ciment.

Nouveau procédé et appareils pour le traitement et la trempe de l'albâtre naturelle afin de la rendre susceptible de prendre un beau poli et de pouvoir mieux résister aux intempéries de l'air, par Lamock, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 273817. — 6 janvier 1898. — 22 avril 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper l'albâtre dans une solution à 40° B. de fluosilicate de magnésie.

Procédé de fabrication du ciment, par Société Lithosite Manufacturing C°, rep. par Fayollet. — (Br. 274158. — 18 janvier 1898. — 2 mai 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du ciment ayant pour but d'amener le ciment à l'état pulvérulent, utilisable pour les peintures ou pour tous les usages pour lesquels le ciment de Portland est employé. Il consiste à prendre une certaine quantité d'eau de mer, en choisissant, de préférence, celle qui ne contient pas de chlorure de sodium et ne contient à peu près que du chlorure et du sulfate de magnésium (?). Evaporer l'eau jusqu'à 36° B., ajouter 1/4 de son poids de magnésie, on sèche, puis on porte à une température plus élevée les blocs roulés dans 1/3 ou 1/4 de magnésie. Après dessication, on pulvérise. On peut remplacer l'eau de mer par du chlorure de magnésium artificiel, dont on précipite la chaux qu'il peut contenir par l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque.

Nouvelle pierre artificielle et procédé pour l'obtenir, par Schœnfelder, rep. par Matray. — (Br. 275251. — 22 février 1898. — 3 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une pierre artificielle à base de silice, kaolin, verre, fluorine, sulfate de chaux.

Description. — On prend 416 à 446 de silice, 600 à 630 de kaolin, 984 à 1014 de sulfate de chaux, 40 à 100 de fluorine, 100 à 140 de verre. On moule, comprime et cuit.

Nouveau procédé de fabrication du ciment et de pierres de construction artificielles, par Bergmann, rep. par Matray. — (Br. 275324. — 24 février 1898. — 6 juin 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de briques cuites pour la confection de ciment de Portland, caractérisé par l'emploi d'un mélange de laitier de haut-fourneau non granulé et solide avec de la chaux, additionné ou non de déchets de coke et de laitier acide riche en silicate, tel que du laitier de cubilots, du laitier de cuivre, etc., lequel est broyé, moulu et formé en briques.

Composition réfractaire nouvelle et pratique, par Rous, à Londres, rep. par Baudart. — (Br. 275836. — 11 mars 1898. — 21 juin 1898.)

Objet du brevet. — Produit réfractaire composé de colle, d'alcali, d'alun, de tungstate de soude, de chaux et de foin haché.

Description. — Eau, 22,715 lit.; 1,361 kil. de colle, 202 de solution saturée d'ammoniaque, 404 de solution saturée de potasse, 1,814 kil. de soude ordinaire, 1,588 kil. d'alun pulvérisé, 680 de tungstate de soude. On mélange avec du foin haché et un demi-boisseau de chaux éteinte.

Pâte de revêtement, par Stoltz, rep. par Blétry. — (Br. 276595. — 2 avril 1898. — 15 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Pâte formée de cellulose triturée, de magnésite, de chlorure de magnésium, d'eau; ou bien de magnésite, d'amiante et de chlorure de magnésium.

Procédé de fabrication d'un liquide d'imprégnation ignifuge et pouvant être employé comme extincteur d'incendie, par Stœcker, chimiste à Zander et Dœblin, rep. par Baudart. — (Br. 276670. — 5 avril 1898. — 16 juillet 1898.)

Objet du brevet. — Produit composé de silice, de potasse, de strontiane, de talc, de sel fibrin (?), d'alun, de bicarbonate de soude.

Description. — 1° 300 acide silicique, 225 de potasse, 225 de strontiane, 300 de talc; 2° 400 sel fibrin (?) dissous dans 4 litres d'eau, alun calciné pulvérisé, 33; bicarbonate de soude, 33. On ajoute à ce mélange 500 grammes du mélange (1), on additionne de 30 grammes d'amidon de riz et de 5 grammes d'acétate de plomb.

Matière plastique dite « Asbestic Farnoux », destinée à remplacer le plâtre, les ciments dans tous les usages de construction, de décoration, etc., par Farnoux, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 277583. — 3 mai 1898. — 20 août 1898.)

Objet du brevet. — Mélange d'asbeste pulvérisée et de chaux.

Description. — On mélange 7 parties d'asbeste, 1 partie de chaux et quantité suffisante d'eau pour faire une pâte.

Mortier composé, par Saint-Marc, rep. par Thirion. — (Br. 278227. — 24 mai 1898. — 15 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Mélange de sable, de carbite de chaux, de sulfate de chaux.

Description. — On prend : polyglucoïde (?), 5; sable, 34; carbite de chaux, 4; sulfate de chaux, 200.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DU 1er JANVIER AU 31 MARS 1899

Analysés par M. Gerber

Procédé de réduction électrolytique de combinaisons nitrées aromatiques en azo et hydrazodérivés. Anilinœl-Fabrik. A. Wulfing à Elberfeld. — (Br. allemand 100234, du 4 janvier 1898.)

Pour rendre conductrices les solutions alcooliques de dérivés aromatiques nitrés (à la cathode) on emploie des sels neutres organiques. On évite ainsi les réactions accessoires dues à l'emploi, pour le même but, des alcalis libres.

Les avantages du procédé sont d'une part de permettre l'emploi de liqueurs beaucoup plus riches en dérivé nitré, puisque les sels d'acides organiques employés sont eux-mêmes bien solubles dans l'alcool ; de là une grande accélération de la réduction. D'autre part les ions d'acides organiques ayant une faible vitesse relative de translation, le liquide de la cathode reste plus riche en ions acides, servant à une neutralisation partielle, que dans l'ancien procédé.

Lorsqu'il est nécessaire de séparer les électrolytes, on emploie comme liquide à l'anode un sel alcalin quelconque dont les anions ne fournissent point de produit nuisible, par exemple du sulfate de sodium. Les cathodes sont constituées par des plaques ou par du treillis de fil de fer ou de nickel.

Dans ces conditions, la réduction s'opère à chaud très aisément et la transformation du corps nitré en azoïque étant beaucoup plus rapide que la réduction de ce dernier en composé hydrazoïque, on arrive à préparer industriellement le dérivé azoïque.

Après distillation d'une partie du solvant, l'hydrazodérivé formé cristallise à l'état presque pur. Le solvant peut être un alcool (alcool éthylique) ou une kétone grasse (l'acétone ordinaire).

On dissout par exemple :

o-Nitrotoluène.	1 kilogramme.
Acétate de sodium	0,250.
Dans alcool	8 kilogrammes.

On maintient cette liqueur à l'ébullition, dans la cellule cathodique jusqu'à consommation d'énergie électrique de 780 ampères-heure (à raison de 1000-1600 ampères par mètre carré de surface de cathode). La réduction en o-azotoluène est alors au maximum. Sous l'action ultérieure de 200 à 210 ampères-heure (densité décroissante de 200 à 100 ampères par mètre carré) le produit se réduit en o-hydrazotoluène. On l'isole par cristallisation, après distillation d'une partie du solvant. Rendement 85 % de la théorie.

Procédé de préparation d'une couleur bleue pour laine au moyen de la chrysazine. — Addition au brevet, n° 96364. Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 100136, du 9 mai 1897.)

Le brevet principal décrit la fabrication d'un colorant dérivé par sulfoconjugaison, nitration et réduction de l'anthrarufine. En soumettant aux mêmes traitements la chrysazine, on abondit à un acide diamidochrysazine disulfonique, dont la constitution probable est illustrée par le schéma :

SO^3H, OH, CO, OH, SO^3H / CO / AzH^2, AzH^2

De même que l'acide diamido-anthrarufine disulfonique, ce composé teint la fibre animale, sur bains acides, en nuances bleues très belles et très solides à la lumière, d'un ton un peu plus verdâtre.

Procédé de préparation de couleurs bleues dérivées des acides dinitro-anthrarufinedisulfonique ou dinitro-chrysazinedisulfonique. Addition aux brevets, nos 96364 et 100136 (précédent) Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 100137, du 31 août 1897.)

Lorsqu'on réduit les acides dinitroanthrarufinedisulfonique ou dinitrochrysazinedisulfonique dans des conditions telles qu'il n'y ait en présence d'une molécule de ces acides que 8 atomes d'hydrogène, on obtient des dérivés de l'hydroxylamine, de la formule :

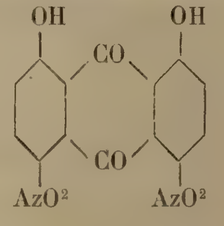
$$\begin{matrix} OH.HAz \\ HO \\ HO^3S \end{matrix} > C^6H < \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} > C^6H < \begin{matrix} AzH.OH \\ OH \\ SO^3H \end{matrix}$$

Ces corps sont remarquables par leur aptitude à cristalliser. Ce sont des colorants montant sur laine non mordancée, en bains acides, ou sur laine chromée, en belles nuances bleues ou bleues-vertes. Le ton est plus verdâtre que celui de l'acide diamido-disulfonique, produit de réduction complète.

Les dérivés hydroxylamine se métamorphosent d'ailleurs facilement en dérivés diamidés par une nouvelle réduction, tandis que, par oxydation, ils régénèrent les dinitrodérivés primitifs.

Procédé de préparation d'une couleur bleue au moyen de la p. dinitrochrysazine. FARBENFABRIKEN « anciennement » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 100138, du 23 juillet 1897.)

Nous avons décrit dans le brevet 98936 une p. dinitrochrysazine de la formule :



qui se réduit facilement, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin, en diamidochrysazine. Celle-ci teint le coton non-mordancé (c'est sans doute la *laine* non mordancée qu'il faut lire), en nuances bleues rougeâtres et la laine chromée en un bleu teinté de vert, très brillant.

La p. diamidochrysazine est en flocons violets, solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré et pur. Si l'on ajoute à cette liqueur de l'acide borique, la couleur vire à l'orangé. La solution dans les alcalis est vert-bleu.

Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les corps aromatiques nitrés au moyen du courant électrique. WALTHER LŒB, à Bonn. — (Br. n° 100610 du 17 janvier 1897.)

Il est possible, par addition à l'électrolyte de composés convenables, de graduer l'action du courant électrique sur les composés aromatiques nitrés et d'arrêter la réduction à une phase déterminée. Si l'on ajoute par exemple de l'aldéhyde formique à la nitrobenzine en solution acide, on obtient des composés où le résidu formique est fixé par rapport au groupe azoté en position para. Les produits de condensation formés dépendent de la densité du courant et de la nature de l'acide employé.

Que l'on électrolyse par exemple une solution alcoolique de nitrobenzène additionnée d'aldéhyde formique et d'acide sulfurique concentré, on obtient à la cathode de l'alcool p-anhydrohydroxylaminebenzylique. On arrive au même produit en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique ; mais alors la densité du courant doit être d'au moins 2 à 2,5 amp. (?) et la température doit être supérieure à 35° C.

Les produits de condensation formés sont destinés à la préparation de colorants.

Procédé de préparation de nitro-oxy-α-naphtoquinone. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. 100611 du 12 novembre 1897.)

On transforme l'acide β_1-naphtoquinone α_2-monosulfonique en un nitro-oxydérivé de l'α-naphtoquinone par l'action simultanée des acides nitrique et sulfurique.

On dissout 10 kilogrammes de β_1-naphtoquinone α_2-monosulfonate de potassium dans de l'acide sulfurique concentré et l'on nitre avec un mélange de :

Acide sulfurique concentré	30 kilogrammes	
Acide nitrique concentré	10	»

La liqueur s'échauffe et il convient de modérer la réaction pour ne pas dépasser 50° C. Après quelques heures de contact, on mélange le produit de la réaction avec de la glace et filtre.

On aboutit au même dérivé nitré en traitant de même manière, au lieu d'acide β_1-naphtoquinone α_2-monosulfonique, l'acide $\alpha_1\beta_1\alpha_2$-amidonaphtol sulfonique.

Procédé de préparation d'une couleur de la série du triphénylméthane teignant la laine et la soie en nuances écarlates. JULES VILLE, à Montpellier. — (Br. n° 100555 du 23 juillet 1896.)

En chauffant 1 molécule d'acide rosolique avec 1 molécule de phénylhydrazine à 100° C. environ, on obtient une couleur qui monte sur la laine ou la soie, en bains acétiques tièdes, en nuances écarlates.

Procédé de préparation de couleurs bleues, basiques de la série du triphénylméthane. FARBWERKE « anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. n° 100556 du 27 octobre 1897.)

On obtient des couleurs bleues basiques, dont la beauté et la vivacité de nuances surpassent de beaucoup tous les colorants bleus synthétiques actuellement connus, en traitant les homologues du triamidotriphénylméthane (leucanilines) sous forme de chlorhydrates, par l'acide sulfurique fumant et froid, avec ou sans addition de soufre. Les produits obtenus sont oxydés en solution aqueuse acide. On peut se servir de l'électricité comme moyen d'oxydation.

Jusqu'ici les auteurs n'ont pas réussi à déterminer la constitution de ce remarquable type de nouveaux colorants. L'analyse a seulement montré que l'on a affaire à des sels d'une base contenant du soufre et de l'oxygène, différant du produit initial, homologue de la paraleucaniline, par SO^3 en plus.

Procédé de préparation de m-diamidohydrazobenzol. ANILINŒLFABRIK, A. WULFING, à Elberfeld. — (Br. allemand 100233 du 4 janvier 1898.)

La réduction électrolytique de la m-nitraniline donne un rendement voisin de 80 % de la proportion théorique de diamidohydrazobenzol, qui se transforme intramoléculairement en diamidobenzidine fondant à 166°.

On traite une dissolution préparée avec :

m-nitraniline	1	kilogramme
Acétate de sodium	0,250	»
Alcool à 50-60 %	8	»

dans le compartiment réducteur de l'électrolyseur par un courant de 770 ampères-heure (densité 10 à 20 ampères par décimètre carré de surface de cathode). On obtient du diamido-azobenzol qu'un traitement ultérieur par 200-220 ampères-heure, sous une densité 10 fois plus faible — 1 à 2 ampères par décimètre carré, transforme en diamidohydrazobenzol qui se sépare à l'état de poudre cristalline lourde.

Procédé de préparation de m-nitro et de p. nitro-o-anisidine. Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, à Thann (Alsace). — (Br. allemand 98637 du 5 ocobre 1897.)

Le produit de nitration de l'acet-o-anisidine donne par saponification un mélange de p. nitro-o-anisidine et de m. nitro-o-anisidine. Pour séparer ces isomères, on reprend le mélange par l'acide sulfurique à 25 % à chaud. Lorsque tout est dissous, on verse dans un excès d'eau ; le dérivé paranitré se précipite tandis que la m. nitro-o-anisidine reste en dissolution.

Les deux nitro-anisidines servent à la préparation de colorants.

Procédé pour enlever en blanc ou en couleur sur rouge de paranitraniline ou autres colorants analogues produits sur la fibre. Schlaepfer, Wenner et Cie, à Fratte di Salerno (Italie). — (Br. allemand 98796 du 21 avril 1897.)

Les couleurs azoïques sont réduites par le glucose ou par d'autres sucres en liqueur alcaline. Cette réduction est favorisée par la présence de glycérine.

D'après cela on obtiendra sur un azoïque, par exemple sur un fond de rouge de paranitraniline, des enlevages en blanc en imprégnant le tissu de glucose et imprimant une préparation fortement alcaline, à base de glucose et de glycérine et d'un épaississant convenable, gomme arabique, adraganthe-amidon ou autre semblable. On vaporise un instant, après séchage, passe en bain acidulé, lave et savonne.

En ajoutant au rougeaut du sel d'indigo, du plombate de soude, du noir d'aniline vapeur, etc., on obtient des enlevages en couleurs variées.

Procédé de préparation de colorants jaunes solides au lavage et à la lumière. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. Addition au brevet n° 99381. — (Br. n° 100612 du 18 juillet 1897.)

On a décrit dans le brevet n° 99381 un procédé de préparation de colorants jaunes solides, par union de dérivés de la β-kétonaldéhyde avec les tétrazodérivés des acides

benzidinemonosulfonique
benzidinedisulfonique
benzidinesulfonedisulfonique
éthoxybenzidinesulfonique.

On obtient les mêmes produits en tétrazotant les bases benzidine, benzidinesulfone ou éthoxybenzidine, unissant ces tétrazodérivés avec le dérivé β-kétonaldéhydique et sulfonant le colorant insoluble, suivant les méthodes habituelles de sulfoconjugaison.

Procédé de préparation de colorants par condensation de l'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique avec les amines aromatiques primaires. Joh. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. n° 100613 du 18 juillet 1897.)

Le procédé vise la préparation de couleurs teignant en nuances solides, jaunes ou orangées aussi bien le coton sans mordant que la soie ou la laine. On les obtient en condensant 1 molécule d'acide p. dinitrodibenzyldisulfonique, en présence d'un alcali caustique, à chaud, avec 1 ou 2 molécules de l'un des composés suivants :

p-phénylènediamine, p-toluylènediamine ;
benzidine, tolidine ;
p-amidophénol, acide p-amidosalicylique ;
acide déhydrothio-p-toluidinesulfonique ;
primuline ;
acide déhydrothio-m-xylidinesulfonique ;
acide déhydrothio-ψ-cumidinesulfonique ;
acides amidobenzényl-o-amidothiophénolsulfoniques.

La réaction consiste probablement en une action réciproque des groupes nitro et amido qui donne naissance à des restes azo ou azoxy ; tandis qu'en même temps il se produit par oxydation un dérivé stilbénique.

Par exemple on aurait avec 1 molécule d'acide dinitrodibenzyldisulfonique et 2 molécules de p-amidophénol

$$\begin{array}{l} \qquad \diagup SO^3Na \\ CH^2 - C^6H^3 - AzO^2 \\ | \\ CH^2 - C^6H^3 - AzO^2 \\ \qquad \diagdown SO^3Na \end{array} + \begin{array}{l} H^2Az.\ C^6H^4.\ OH \\ \\ H^2Az.\ C^6H^4.\ OH \end{array} = 3H^2O + \begin{array}{l} \qquad \diagup SO^3Na \\ CH.\ C^6H^3 - Az = Az.\ C^6H^4.\ OH \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \| \qquad\qquad\qquad \diagup \diagdown \\ CH.\ C^9H^3 - Az - Az.\ C^6H^4.\ OH \\ \qquad \diagdown SO^3Na \end{array}$$

Avec une molécule seulement de p-amidophénol, on obtient :

$$\begin{array}{l} \qquad \diagup SO^4Na \\ CH - C^6H^3 - Az = Az - C^6H^4.\ OH \\ \| \\ CH - C^6H^3 - AzO^2 \\ \qquad \diagdown SO^3Na \end{array}$$

Il n'est pas besoin de faire ressortir le caractère purement hypothétique de ces formules !

Procédé de préparation d'acides sulfiniques aromatiques. Addition au br. n° 95830. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie à Elberfeld. — (Br. allemand 100702 du 22 septembre 1897.)

Notre patente n° 95830 décrit la préparation d'acides sulfiniques aromatiques par l'action de la poudre de cuivre sur les solutions dans l'acide sulfureux des diazodérivés aromatiques.

Nous avons reconnu que le cuivre métallique peut être remplacé dans cette réaction par l'oxydule de cuivre ou par le sulfite cuivreux.

L'action de l'hydroxydule de cuivre sur le diazobenzène, en présence d'acide sulfureux a été étudiée autrefois déjà par Landsberg (1). Mais la réaction que nous brevetons actuellement diffère complètement de celle de Landsberg, au moins par son résultat, car, tandis que cet expérimentateur n'a obtenu que de l'acide benzènesulfonique, en petite quantité, nous n'obtenons, avec notre manière d'opérer, que des acides sulfiniques, et avec un rendement presque quantitatif. Cette différence tient à ce que Landsberg a opéré à chaud alors que nous laissons la réaction s'accomplir à la température ordinaire ou même de préférence à température abaissée.

Procédé de préparation de β-oxy-α-naphtoquinone au moyen d'acide β-naphtoquinone-α_2-sulfonique. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. n° 100703 du 12 novembre 1897.

La β-oxy-α-naphtoquinone s'obtient jusqu'ici par l'intermédiaire des anilidonaphtoquinones. Ce procédé détourné peut être remplacé par l'action de l'acide sulfurique concentré à température moyenne sur l'acide β-naphtoquinone α_2-monosulfonique.

On obtient de même l'acide β-oxy-α-naphtoquinone β_3-monosulfonique en partant de l'acide β-naphtoquinone α_2–β_3–disulfonique.

Ces dérivés naphtoquinoniques servent à la préparation de colorants.

Procédé de préparation de couleurs azoïques substantives dérivées de colorants nitroazoïques. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à Paris. — (Br. n° 100778 du 16 juillet 1896.

Les nouveaux colorants fabriqués d'après le présent procédé teignent le coton non mordancé en nuances bleues et bleues vertes solides aux acides et aux alcalis.

On prépare un produit intermédiaire en couplant 1 molécule du diazodérivé d'un acide amidosulfonique ou amidocarbonique avec 1 molécule d'acide amidonaphtoldisulfonique H. On fixe sur ce produit 1 molécule du diazodérivé d'une nitramine. Le complexe ainsi obtenu se transforme, par réduction alcaline, en un colorant polyazoïque substantif.

Le tableau suivant groupe ces nouvelles couleurs :

Acide amidonaphtoldisulfonique H combiné en liqueur acide avec le diazodérivé de :

Acide sulfanilique	acide p. toluidine sulfonique		acide amidotoluène sulfonique
	1 : 4 : 2	1 : 4 : 3	1 : 4 : 2

Le produit intermédiaire est uni en milieu alcalin avec le diazodérivé de la p-nitraniline ou de la m-nitro-o-toluidine fondant à 107° C. On réduit en solution alcaline. Le colorant azoxypolyazoïque formé teint en :

bleu vert	bleu indigo	bleu indigo	bleu vert

Procédé de préparation de colorants au moyen de la saccharine et de la résorcine ou des m-amidophénols alcoylés. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier à Lyon. — (Br. n° 100779 du 15 octobre 1896.)

Lorsqu'on chauffe vers 200° C. de la saccharine avec de la résorcine ou avec un acide m-amidophénol alcoylé, avec ou sans adjonction d'un agent de condensation, on obtient de nouveaux colorants des types :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad /\,OH \\ \qquad\quad /\,C^6H^3 \\ C^6H^4 - C \qquad\quad >O \\ |\qquad\quad |\;\backslash\,C^6H^3 \\ SO^2 - AzH \qquad\quad \backslash\,OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad /\,AzR'R'' \\ \qquad\quad /\,C^6H^3 \\ C^6H^4 - C \qquad\quad >O \\ |\qquad\quad |\;\backslash\,C^6H^3 \\ SO^2 - AzH \qquad\quad \backslash\,AzR'R'' \end{array}$$

Le dérivé résorcinique a les propriétés générales de la fluorescéine; il teint en un jaune très pur la soie, la laine et le coton. Il donne des dérivés bromés ou iodés, analogues aux éosines mais de nuances sensiblement plus bleutées.

Couleurs solides aux alcalis obtenues par condensation des m-amidophénols alcoylés avec la saccharine. Société des usines du Rhône, « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. n° 100780 du 5 juin 1897.)

Les colorants que l'on obtient, suivant le brevet n° 100779 (précédent) par condensation de la saccharine avec les méta-amidophénols alcoylés se décolorent sous l'action des alcalis. Ils deviennent stables et résistants aux réactifs alcalins lorsqu'on les chauffe avec un excès d'anhydride acétique. Les nuances obtenues sont d'un rouge bleuté, fortement dichroïque.

Procédé de préparation de couleurs jaunes solides au lavage et à la lumière dérivées des β-dikétones. Addition au brevet n° 98761. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 100781 du 18 juillet 1897.)

Le brevet n° 98761 décrit la préparation de colorants par combinaison de dérivés β-kétonaldéhydiques et d'acides diazosulfoniques (diazodérivés de l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique ou déhydrothioxylidinesulfonique).

Les mêmes colorants ou des analogues s'obtiennent en combinant la kétonaldéhyde avec la déhydrothiotoluidine, la déhydrothioxylidine, la primuline, etc., et sulfoconjuguant les dérivés insolubles formés.

(1) *Berichte d. d. chem. Gesell.* 23 p. 1454.

Couleurs azoïques basiques obtenues avec les éthénylamidines de la série benzénique. R. Nietzki, à Bâle. — (Br. n° 100880 du 17 décembre 1897.)

Les diazodérivés des éthénylamidines du triamidobenzène et triamidotoluène asymétriques s'unissent avec le β-naphtol en couleurs rouges écarlates basiques, dont les sels, bien solubles dans l'eau, peuvent être teints ou imprimés sur mordants tanniques.

Les éthénylamidines s'obtiennent par réduction de la mononitrodiacétyl-p-phénylènediamine ou p-toluylène diamine.

Procédé de teinture d'étoffes mi-laine au moyen de colorants safraninazoïques, polyazoïques basiques et de couleurs acides sur bains acidulés. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 100919 du 9 novembre 1897.)

Lorsqu'on teint la laine sur bains acides avec les colorants azoïques fortement basiques (couleurs Janus), suivant le procédé décrit dans nos brevets 93499 et 93936, la laine et le coton prennent, fil pour fil, la même nuance, en raison de l'affinité marquée des colorants Janus pour la fibre végétale.

Si l'on monte le bain avec un acide organique, comme l'acide acétique, lactique, tartrique, éthyltartrique ou oxalique, sans addition d'un sel comme le sel de Glauber ou le sel marin, le coton seul se teint, en nuances très nourries ; la laine, ne fixant presque pas de colorant, reste quasi blanche ou prend un ton très pâle. Que l'on ajoute maintenant au bain un colorant acide et l'on obtiendra, suivant les cas, soit égalité ou toute gradation possible de ton dans la même nuance, soit des effets très variés par combinaisons de nuances différentes.

On associera par exemple un colorant Janus-rouge avec un mélange de bleu patenté et de jaune de naphtol S pour obtenir un vert-rouge changeant ; on obtiendra un bleu uni en teignant, en bain acétique avec du bleu Janus, du gris Janus, du violet victoria 4BS et du bleu patenté.

Procédé de préparation d'o. et de p. amidobenzaldéhyde. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. n° 109968 du 5 novembre 1897.)

Les amidobenzylidènanilines o. ou p. de même que leurs acides sulfoniques, éprouvent, sous l'action des acides minéraux étendus, le dédoublement connu en alcaloïdes (ou sulfoconjugués) et amidobenzaldéhyde correspondante : Voir brevet 99542 ; — mais ce procédé donne non pas les amido-aldéhydes, mais bien des produits de polymérisation de ces aldéhydes. Les auteurs ont observé que, par ébullition avec l'eau seule, les bases amidobenzylidéniques et leurs sulfodérivés se dédoublent, dans le même sens que sous l'action des acides dilués, mais sans polymérisation de l'amido-aldéhyde. Pour que la réaction soit complète, il faut que les produits du dédoublement hydrolytique soient séparés en temps utile, de préférence au fur et à mesure de leur formation, sinon il s'établit un état d'équilibre entre la base amidobenzylidénique, la base anilique et l'amidobenzaldéhyde. On atteint ce but soit en éliminant l'amido-aldéhyde au fur et à mesure par entraînement à la vapeur d'eau, soit en la fixant chimiquement en ajoutant du bisulfite à la liqueur. On emploiera l'une ou l'autre méthode, suivant les propriétés (volatilité, solubilité, etc.), des produits de dédoublement de la combinaison amidobenzylidénique traitée.

Procédé pour fixer l'huile pour rouge turc ou autres préparations analogues sur la fibre textile. Oscar F. Hugo Meister, à Dresde. — (Br. n° 101094 du 28 janvier 1896.)

Les étoffes ou filés imprégnés d'huile pour rouge turc ou de préparations à base d'huiles sulfonées analogues, sont passés dans un bain, contenant un sel bien soluble comme le sel de Glauber, le sel marin, éventuellement acidulé, à froid ou à chaud. L'acide gras, simple ou sulfoconjugué, se fixe à la fibre sous forme insoluble.

Procédé pour hydroxyler par degrés l'anthraquinone. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 101220 du 6 août 1897.)

Lorsqu'on fait agir l'anhydride sulfurique sur l'anthraquinone dans les conditions du brevet n° 65182, il se forme, déjà à des températures relativement basses, de l'hexa-oxyanthraquinone.

Pour atténuer l'action oxydante de l'anhydride sulfurique, on peut employer ce réactif plus ou moins dilué et opérer par exemple avec des acides à 75-95 $^0/_0$ SO^3.

L'addition de proportions croissantes d'acide borique, la température de réaction abaissée à 60-120°C., la durée de l'action plus réduite agissent dans le même sens et permettent d'obtenir des anthraquinones moins hydroxylées.

Il se forme d'abord en quantité dominante de l'anthrarufine à côté de peu de quinizarine ; ensuite, probablement, de l'oxychrysazine, puis du bordeaux d'alizarine et finalement l'hexa-oxyanthraquinone. Ce procédé conduit donc surtout à des oxyanthraquinones binucléaires, tandis que le procédé du brevet 81960 conduit à la quinizarine et à la purpurine, hydroxylées dans un seul noyau.

Exemple d'opération. — Dans un autoclave en fer muni d'agitateur, on charge :

Anthraquinone	50 kilogrammes
Acide borique.	20 »
Acide sulfurique fum. à 80 $^0/_0$ SO^3	1 000 »

On chauffe durant 36 heures à 100° C. Après refroidissement on étend la cuite avec 1 000 kilos d'acide sulfurique à 60° Bé et l'on verse dans l'eau. Le produit est de l'anthrarufine que l'on purifie par les moyens connus.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques par oxydation directe des composés aromatiques méthylés correspondants. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. n° 101221 du 23 septembre 1897.)

Pour oxyder la chaîne méthylée des composés aromatiques en groupe aldéhydique, on a toujours suivi dans la pratique, une voie détournée (par les dérivés chlorés). A la vérité divers expérimentateurs

ont tenté l'oxydation directe du toluène, par le chlorure de chromyle (Étard), l'électrolyse (Renard), par l'oxygène atmosphérique (Walter). Mais aucun de ces procédés n'a pris d'intérêt pratique, car lorsqu'on opère sur des quantités de matière un peu importantes, l'oxydation directe fournit toujours, comme produit dominant, l'acide correspondant.

Nous avons reconnu que la chaîne latérale méthylée des composés aromatiques s'oxyde aisément en groupe aldéhydique, sans qu'il se forme une proportion notable d'acide carbonique, sous l'action du peroxyde de manganèse, en présence d'acide. Il est nécessaire que le corps à oxyder existe toujours en grand excès dans la charge sinon, bien entendu, le milieu oxydant transforme en acide une partie de plus en plus grande de l'aldéhyde formé.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse régénéré. On a préparé ainsi les aldéhydes benzoïques, toluiques (o. m. et p.) l'o-nitrobenzaldéhyde et l'o-chlorbenzaldéhyde.

Procédé de préparation d'oxyaldéhydes aromatiques. FARBENFABRIKEN « anciennement » FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. Addition au n° 99568. — (Br. n° 101333 du 20 mars 1898.)

Le procédé de préparation des aldéhydes décrit dans le brevet n° 99568, appliqué aux phénols ou phénoléthers fournit des oxy-aldéhydes. On fait agir sur ces composés le mélange d'acide cyanhydrique et chlorhydrique, en présence de chlorure d'aluminium.

D'après les expériences faites jusqu'ici le reste aldéhydique prend par rapport à l'hydroxyle la position para, le phénol par exemple donnant l'aldéhyde para-oxybenzoïque. Avec l'éther résorcinemonométhylique on obtient l'aldéhyde :

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ COH & (4) \end{cases}$$

qui fond à 153° C.

Couleurs disazoïques secondaires noires obtenues au moyen d'acides p-amidodiphénylaminesulfoniques et ayant un reste d'α-naphtylamine dans la position du milieu. ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. n° 101274, du 24 janvier 1897.)

Les nouveaux disazoïques ayant le reste de l'α-naphtylamine entre un reste d'acide amidodiphénylamine sulfonique et un reste phénolsulfonique, phénolcarbonique, etc., s'obtiennent par le procédé suivant :

On diazote l'acide p-amidodiphénylaminesulfonique et verse la liqueur dans une solution d'α-naphtylamine ; on ajoute assez d'acétate de sodium pour fixer tout l'acide minéral libre et laisse en contact durant vingt-quatre heures. Le produit intermédiaire qui se sépare en flocons bleu indigo, est purifié par transformation en sel sodique soluble, et précipitation par le sel marin. On part de ce sel pour diazoter le complexe amido azoïque :

acide diphénylaminesulfonique-diazo-α-naphtylamine

et l'on verse la solution diazoïque bleue noire obtenue dans une solution alcaline d'acide α_1-naphtol-α_2-monosulfonique. Après trente-six heures environ de contact, on isole la matière colorante formée suivant les procédés habituels.

Les colorants de ce type sont tous remarquables par leur pouvoir tinctorial très développé, par l'intensité et la beauté de tons noirs ou noirs bleutés qu'ils fournissent. On a préparé jusqu'ici les combinaisons suivantes :

1er constituant : acide p-amidodiphénylaminemonosulfonique
» p-amidophényl-o-tolylaminemonosulfonique
» p-amidophényl-m-xylylaminemonosulfonique
» p-amidodiphénylaminedisulfonique
constituant intermédiaire : » α-naphtylamine
constituant terminal : » α_1-naphtol-α_2-monosulfonique
» β-naphtoldisulfonique R
» β-naphtol.

Procédé de préparation d'acides nitro-alphylaminonaphtolsulfoniques. GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, Bâle. — (Br. n° 101286, du 20 juin 1897.)

En faisant bouillir des solutions d'acides aminonaphtolsulfoniques avec des dérivés nitrés halogénalphylés [1] en présence de soude, d'acétates ou d'autres réactifs alcalins convenables, on obtient des combinaisons colorantes, de nuances jaune brun, qui s'unissent avec les diazo ou tétrazodérivés pour donner toute une série de nouveaux colorants.

Le procédé est applicable aux acides aminonaphtolsulfoniques suivants :

acides $\alpha_1\alpha_4$ aminonaphtoldisulfoniques ($\beta_2\beta_3$) ou ($\alpha_2\beta_3$) ou ($\beta_1\alpha_2$) ou ($\beta_2\alpha_3$)
acide $\alpha_1\alpha_3$ aminonaphtoldisulfonique ($\beta_2\beta_4$)
acide $\beta_1\alpha_4$ aminonaphtolmonosulfonique β_3
acide $\alpha_1\alpha_4$ aminonaphtolmonosulfonique α_2

Comme composés nitrés halogénalphylés, on peut employer :

chlorodinitrobenzène ou bromodinitrobenzène,
chlor-nitrobenzaldéhyde,
chlorure de picryle,
acide chlor-nitrobenzènesulfonique.

Procédé de préparation d'acides β-naphtalinesulfoniques chlorés. CHR. RUDOLPH, à Offenbach s/M. — (Br. n° 101349, du 2 avril 1898.)

Il n'a rien été publié encore touchant l'action des agents de chloruration sur les acides naphtalinesulfoniques. L'auteur a reconnu que le chlore gazeux, ou les mélanges pouvant dégager du chlore, agis-

(1) Ce patois signifie : un composé aromatique nitré et halogéné.

sent sur les solutions aqueuses des acides β-naphtalinesulfoniques en donnant naissance à des acides chlorés. On sépare les acides chlornaphtalinesulfoniques isomères formés par cristallisation de sels, etc. Ces acides peuvent servir à la préparation d'acides naphtol ou naphtylaminesulfoniques, oxynaphtalinesulfoniques, etc.

Procédé pour imprimer des gris solides au moyen d'indigo. Wilhelm Elbers, à Hagen en Westph. — (Br. n° 101190, du 6 janvier 1898.)

On imprègne le tissu de coton ou imprime avec des couleurs contenant l'indigo à l'état de poudre extrêmement fine. On vaporise pendant une à deux heures à pression élevée (0,7 à 1 atmosph.). On obtient de la sorte de beaux tons gris bleutés. L'addition à la couleur d'huile tournante ou d'autres préparations analogues égalise et nourrit les nuances obtenues.

Il semble que la fixation de l'indigo dans ce procédé est due à une sublimation de la couleur dans la vapeur d'eau sous pression ; l'huile agit sans doute comme dissolvant.

Procédé de préparation de leucodérivés de la série de la naphtazarine. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen s/Rh. — (Br. n° 101371, du 5 mars 1898.)

Dans la préparation de la naphtazarine en partant de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline, on obtient un produit intermédiaire soluble en bleu dans l'acide sulfurique étendu. Ce produit se transforme par réduction en un leucodérivé peu soluble qui peut être employé directement ou sous forme de combinaison bisulfitique en teinture et impression. Sur laine chromée ce colorant fournit des noirs-verdâtres extrêmement solides à la lumière. Il se prête bien à la teinture en un seul bain.

Procédé de préparation d'un colorant noir de la série de la naphtazarine au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$ dinitronaphtaline. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. n° 101372, 6 mars 1898.)

Le produit intermédiaire dont il est parlé dans le brevet précédent traité par les agents d'oxydation, se transforme en un colorant très peu soluble, qui peut être employé directement ou sous forme de combinaison bisulfitique pour la teinture et l'impression.

Il fournit sur laine chromée notamment des noirs de toute résistance à la lumière. Par réduction ménagée ce produit semble reformer le produit intermédiaire d'où il provient.

Procédé de préparation de colorants de la série du vert malachite. Farbenfabriken « anciennement » Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. 101426, du 17 décembre 1897.)

L'acide benzoïque, chauffé avec des bases aromatiques tertiaires en présence d'agents de condensation comme l'oxychlorure de phosphore ou le chlorure de zinc, n'engendre pas de complexe colorant de la série du triphénylméthane, suivant l'équation :

$$C{\diagup C^6H^5 \atop {= O \atop \diagdown OH}} + 2\,C^6H^5AzR^2 = C{\diagup C^6H^5 \atop {=(C^6H^4.\ AzR^2)^2 \atop \diagdown OH}} + H^2O$$

Or, la molécule benzoïque devient apte à réagir dans ce sens et à fournir directement les dérivés colorants du triphénylcarbinol, lorsqu'elle contient en ortho, par rapport au carboxyle, un groupe méthyle. L'acide o-toluique et ses homologues représentent des corps de ce type.

Les colorants que l'on en dérive sont remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent ; ils teignent la laine et le coton mordancé au tannin en nuances bleues vertes ou vertes nuancées de bleu, solides aux alcalis et à la lumière.

Procédé de préparation de colorants teignant sur mordants dérivés des nitro-anthraquinones. Addition au brevet 96197. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et C° à Elberfeld. — (Br. n° 101486, du 28 décembre 1892.)

Le brevet n° 96197 énumère quelques dérivés nitro-anthraquinoniques qui, traités par le sesquioxyde de soufre, c'est-à-dire par des dissolutions de soufre dans l'acide sulfurique fumant, engendrent des colorants nouveaux, teignant sur mordants.

A la liste de ces nitro-anthraquinones, nous avons ajouté depuis :

Les dérivés nitrés de la méthylanthraquinone,
Les nitro-anthrarufines,
La tétranitro-anthrachrysone (voir brevet 73605),
La tétranitrochrysazine (acide chrysamique),
β-nitro-alizarine, β-nitro-flavopurpurine et β-nitro-anthrapurpurine.

Les colorants dérivés des composés β-nitrés, de la dernière triade de composés du tableau précédent, teignent les fibres chromées en nuances bleues très nourries. Les autres dérivés nitro-anthraquinoniques précités donnent des couleurs teignant également en bleus nuancés de violet-rouge ou de vert.

Procédé de préparation d'une couleur phénazinique rouge, solide aux alcalis. Farbwerk Griesheim a/M. — Nœtzel, Istel et C°. — (Br. n° 101487, du 10 mai 1898.)

En appliquant le procédé du brevet n° 77228 au rouge de toluylène :

CH^3, H^2Az — Az — Az — $Az(CH^3)^2$, HCl

c'est-à-dire en chauffant cette substance avec de l'alcool méthylique et de l'iodure ou du chlorure de méthyle, sous pression vers 170-180°, on obtient un dérivé ammonium :

CH^3, H^2Az — Az — Az(Cl, CH^3) — $Az(CH^3)^2$

Cette matière colorante est identique à celle que l'on prépare, d'après le brevet n° 69188, en faisant agir la p-nitrosodiméthylaniline sur la m-amidodiméthyl-p-toluidine.

Procédé de préparation de couleurs coton soufrées en nuances brunes, grises ou noires. Farbenfabriken F. Fayer et C°, à Elberfeld. — (Br. n° 101541, du 12 octobre 1895.)

En chauffant à haute température le β-naphtol ou une dioxynaphtaline avec du soufre et un sulfure alcalin ou un mélange sulfurant analogue, on obtient des colorants de nuances brunes, grises ou noires, remarquables par leur grande solidité aux alcalis, acides, à la lumière et surtout aux lavages répétés.

Procédé de préparation de couleurs au moyen de la naphtazarine et d'amines aromatiques. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. n° 101525, du 17 novembre 1896.)

La naphtazarine se condense avec les amines aromatiques, soit à sec, soit en suspension dans un véhicule convenable, et en présence ou non d'agents de condensation pour former des colorants nouveaux intéressants; ces pigments teignent les fibres végétales ou animales, notamment sur mordants chromés en nuances plus bleutées que la naphtazarine.

Ces produits de condensation se transforment déjà par l'action de l'acide sulfurique ordinaire en dérivés sulfoniques qui teignent la laine non mordancée, sur bains acides, en nuances rouges brunes que le chromage ultérieur fait virer au noir intense.

Procédé de préparation d'une couleur substantive verte. Lepetit, Dollfus et Ganzer à Milan. (Br. n° 101577, du 18 janvier 1896.)

En faisant fondre le p-nitro, le p amidophénol ou un éther dérivé avec des sulfures alcalins, en présence de sels de cuivre, on obtient une couleur teignant directement le coton en vert d'herbe très solide. Sur ces nuances qui restent vertes à la lumière artificielle, on produit facilement des enlevages par des oxydants énergiques, soit à froid, soit à chaud.

Procédé de préparation de solutions pour couleurs d'impression à base de couleurs neutres ou basiques et d'acide lactique. Addition au brevet n° 95828, Badische anilin und sodafabrik. Ludwigshafen s/Rh. — (Br. n° 101273, du 19 mai 1896.)

Pour dissoudre des colorants artificiels peu solubles, le brevet n° 95828 indique l'emploi de l'acide lactique. Les éthers de cet acide, notamment l'éther éthylique, bouillant à 155° sont aussi d'excellents solvants pour couleurs d'impression.

Composés solubles obtenus avec les colorants dérivés de la naphtazarine et des amines aromatiques. Badische anilin und sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. n° 101152, du 13 mars 1897.)

Les produits de condensation de la naphtazarine avec les amines aromatiques du brevet 101525 donnent, avec les sulfites ou bisulfites alcalins, des combinaisons solubles à l'eau. Ces combinaisons donnent, en impression sur coton avec mordants chromés, des laques noires de solidité exceptionnelle, plus résistantes notamment aux agents de blanchiment, au chlore, que les laques correspondantes du dérivé bisulfitique de la naphtazarine.

Procédé pour développer en impression, sur fibre de coton, des couleurs du groupe des quinonoximes. Addition au brevet n° 99486. Kalle et C° à Biebrich-s/Rh. — (Br. n° 101523, du 2 mars 1898.)

Les colorants du groupe des quinonoximes peuvent être développés directement sur fibre, et à froid, procédé qui offre un avantage marqué sur celui du brevet n° 99486 qui nécessite le passage du tissu, imprimé en phénol, mordant et acide, à travers un bain de nitrite chaud. Actuellement on imprègne ou imprime d'abord avec une solution de nitrite, puis on imprime la couleur, c'est-à-dire le mélange de phénol, mordant métallique et acide ou sel acide.

Exemple : le tissu préparé au nitrite sera imprimé avec une composition de résorcine, acétate de fer et acide acétique, épaissie avec un agent convenable. La couleur développée à l'étuve froide, est un très beau vert bleuté.

Procédé de préparation de 1-amido-3-nitro-4-phénoléthers. Farbwerke « anciennement Meister, Lucius et Bruning, » à Hœchst-s/M. — (Br. n° 101778, du 17 avril 1898.)

Lorsqu'on nitre directement par l'acide nitrique aqueux l'acét. p-phénétidine et qu'on saponifie l'o-nitrophénacétine, on aboutit à l'o-nitrophénétidine, c'est-à-dire à un p-amidophénoléther de la constitution :

AzH^2 — AzO^2 — O. R

Au contraire, si l'on effectue la nitration en solution sulfurique, c'est un composé du type :

AzH^2 — AzO^2 — O. R

qui prend naissance. Ces dérivés métanitrés ont un caractère basique accentué et leurs sels ne se dissocient que très partiellement même en liqueur étendue et chaude.

Leurs diazodérivés combinés avec le β-naphtol engendrent des colorants jaunes-orangés.

Procédé de préparation de couleurs jaunes et orangées au moyen de l'acide p-dinitrodibenzyldisulfonique. Addition au brevet n° 100613. Joh. Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. n° 101760, du 24 août 1897.)

Au lieu des combinaisons indiquées dans le brevet principal, c'est l'acide p-dinitrodibenzyldisulfo-

nique que nous mettons en réaction, à chaud, en présence de lessives alcalines, avec les composés suivants :

aniline, toluidine, xylidine, cumidine
m-nitraniline, acides m-sulfanilique ou p-sulfanilique.

Les couleurs obtenues teignent le coton en jaune teinté de vert. La condensation s'opère entre 1 molécule de la base et une de l'acide dinitré. Il se produit sans doute un dérivé stilbénique, d'après l'équation :

$$\begin{matrix} & & \diagup SO^2Na & \\ CH^2 & - & C^6H^3 & - AzO^2 \\ | & & & \\ CH^2 & - & C^6H^3 & - AzO^2 \\ & & \diagdown SO^3Na & \end{matrix} + C^6H^5AzH^2 = 2H^2O + \begin{matrix} & & \diagup SO^3Na & \\ CH & - & C^6H^3 & - Az = Az.C^6H^5 \\ \| & & & \\ CH & - & C^6H^3 & - AzO^2 \\ & & \diagdown SO^3Na & \end{matrix}$$

ou peut-être de la constitution :

$$\begin{matrix} CH & - & C^6H^3 & - Az - Az - C^6H^5 \\ \| & & & \diagdown\diagup \\ \| & & & O \\ CH & - & C^6H^3 & - AzO \\ & & \diagdown SO^3Na & \end{matrix}$$

Quelques-uns des colorants ainsi obtenus sont applicables aussi à la teinture de la laine et de la soie.

Procédé pour introduire les restes d'amines dans la molécule des acides nitro-oxyanthraquinonesulfoniques. Addition aux brevets 86150, 95625 et intermédiaires. FARBENFABRIKEN F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 101805, du 3 septembre 1897.)

Si l'on remplace, dans les préparations du brevet 89090 (addition au n° 86150) la p-dinitro-anthrarufine par l'acide p-dinitro-anthrarufinedisulfonique ou l'acide p-dinitrochrysazinedisulfonique, c'est à-dire si l'on chauffe ces acides avec une amine primaire de la série benzénique, on obtient de nouvelles couleurs, solubles directement à l'eau, teignant la laine non mordancée, sur bains acides, en nuances bleues ou bleues vertes. Elles montent aussi sur laine chromée.

La réaction s'effectue, en général, déjà à la température du bain-marie ; ce n'est pas un produit homogène qui se forme, mais bien un mélange de divers colorants que l'on sépare en mettant à profit des différences de solubilité dans l'eau acidulée ou l'eau salée.

Procédé pour fixer le reste amine dans les oxyanthraquinones. Addition aux brevets n°s 86150 et 101805 (précédent). FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. n° 101806, du 15 février 1898.)

Le brevet n° 86150 décrit des produits de condensation de la dibromanthrarufine avec les amines aromatiques primaires, aniline, toluidine, xylidine, naphtylamine, obtenus avec ou sans le concours d'agents de condensation.

La dibromanthrarufine elle-même s'obtient par exemple en faisant agir le brome sur une solution aqueuse bouillante du sel de sodium de l'acide anthrarufinedisulfonique du brevet n° 96364.

La condensation de ce dérivé dibromé avec la base primaire donne toujours naissance à deux colorants : l'un vert et l'autre bleu que l'on sépare par extraction à la pyridine à froid. Les sulfoconjugués de ces colorants sont des verts ou bleus de nuances très belles et pures.

Procédé de préparation d'un colorant jaune soufré au moyen de rhodanates. A. GOLDBERG, à Chemnitz, W. SIEPERMANN, à Elberfeld et H. FLEMMING, à Kalk près Cologne. — (Br. n° 101804, du 23 avril 1897.)

En faisant agir 1 atome de chlore par chaque groupe CAzS contenu dans un rhodanate, à la température de 160 à 180° C. et en maintenant le sel continuellement agité, on obtient un colorant jaune, solide à la lumière et au savon, teignant directement la fibre végétale, étoffes de coton, de lin, papier, etc.

On obtient des colorants analogues en faisant agir sur un rhodanate, au lieu de chlore (ou de brome) de l'anhydride sulfurique. Les conditions de température et de parfaite agitation de la masse restent les mêmes que ci-dessus. 1 molécule d'un rhodanate monobasique exigera 1 molécule SO^3 ; il se forme d'abord du sulfite qui, en vertu de l'équation :

$$K^2SO^3 + SO^3 = K^2SO^4 + SO^2$$

se transforme en sulfate avec mise en liberté d'anhydride sulfureux.

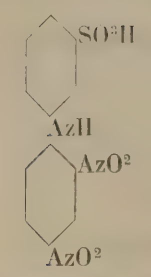
Procédé de préparation de couleurs disazoïques jaunes substantives au moyen de l'acide p-diamidodibenzyldisulfonique. — (Br. n° 101861, du 22 janvier 1898.)

Le procédé consiste à unir, suivant les méthodes habituelles de fabrication des diazoïques, le tétrazodérivé de l'acide p-diamidodibenzyldisulfonique avec la nitro-m-phénylènediamine ou la nitro-m-toluylènediamine.

Les couleurs obtenues, solides aux alcalis et aux acides, teignent le coton non mordancé en nuances jaunes très brillantes.

Procédé de préparation d'une couleur coton noire. DAHL et Cie, à Barmen. — (Br. n° 101862, du 13 mars 1897.)

L'acide dinitrodiphénylamine-m-sulfonique de la formule :



qu'il est facile d'obtenir, au moyen de l'acide métasulfanilique et du chlordinitrobenzène 1 : 2 : 4, — chauffé vers 220° avec du soufre et du sulfure alcalin (polysulfures), donne naissance à une couleur facilement soluble dans l'eau, en présence de sulfure alcalin. Cette couleur teint le coton, sans mordants, en nuances noires très intenses, directement solides au lavage, contrairement à ce que l'on observe pour les noirs préparés suivant les indications du brevet nº 85330 qui ne se fixent qu'après action d'oxydants.

Procédé de préparation de couleurs azoïques jaunes, solides au lavage et à la lumière, dérivées des β-dikétones. Addition aux brevets nºs 99381 et 100612. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. nº 101917, du 6 août 1897.)

Au lieu des tétrazoïques indiqués dans le brevet principal, on met en réaction présentement les acides :

tétrazostilbènedisulfonique
diazo-azobenzènemonosulfonique
diazo-azobenzènedisulfonique

avec l'éther acétylacétique, l'acétylacétanilide, l'acétylacétoluide, l'acétylacétone, la benzoylacétone.

On peut aussi préparer ces couleurs suivant le procédé décrit dans le brevet additionnel nº 100781, par exemple en unissant le diazo-azobenzène avec l'éther acétylacétique et solubilisant le composé insoluble formé par sulfoconjugaison.

Tous ces colorants teignant la laine, sur bains acides, en nuances jaunes-verdâtres et les dérivés de l'acide diamidostilbènedisulfonique montent aussi sur le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une couleur jaune-orangée. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. nº 101918, du 8 janvier 1898.)

En faisant agir sur une solution aqueuse, chauffée vers 45° C. de β-oxy-α-naphtoquinone sulfonate de sodium, une solution d'acide phénylhydrazinesulfonique, en présence d'acétate de sodium, il se forme une matière colorante qui teint la laine, sur bains acides, en vigoureuses nuances jaunes orangées.

Ce colorant se dissout dans l'eau en orangé jaune; il est peu soluble dans l'alcool. L'acide chlorhydrique le déplace en gelée de sa solution aqueuse; l'acide sulfurique concentré le dissout en rouge éosine.

Procédé de préparation d'un sulfoconjugué du vert de quinizarine. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. nº 101919, du 12 février 1898.)

Lorsqu'on traite par le sesquioxyde de soufre (dissolution de soufre dans l'anhydride sulfurique) l'acide α-nitro anthraquinonesulfonique (1) il se transforme en acide hydroxylaminesulfonique correspondant qui par transposition intramoléculaire donne un acide amido-oxyanthraquinonesulfonique (2).

Cet acide 1 : 4 amidooxyanthraquinonesulfonique, soumis au traitement décrit dans le brevet nº 86150 et additions, c'est-à-dire chauffé vers 100-120° avec une base aromatique primaire, en présence d'un réducteur, fournit, avec la paratoluidine par exemple, l'acide sulfoconjugué du vert de quinizarine, le même qui peut s'obtenir, suivant le brevet 95625 en condensant l'acide quinizarinesulfonique avec la p-toluidine.

On obtient des colorants du même type en remplaçant la p-toluidine par une autre amine aromatique primaire.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Nouvelles matières colorantes bleues basiques et matières premières nécessaires à leur fabrication. Cert. d'add. au brevet pris le 27 janvier 1891, par Leonhardt et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 211035. — 2 août 1898. — 18 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Emploi des combinaisons des amidocrésols avec les aldéhydes surtout l'aldéhyde formique.

Description. — A 30 kilogrammes de diméthyl-m-amidocrésol dissous dans 300 litres d'eau et 24 kilogrammes de soude caustique à 40°B., on ajoute 1,6 kil. de solution de formol à 40 % et l'on porte à l'ébullition jusqu'à cessation de l'odeur d'aldéhyde. La liqueur est filtrée et neutralisée au besoin par l'acide acétique à une température de 30° environ. Il se forme un précipité blanc soluble dans les acides dilués et les alcalis caustiques étendus en formant des sels. La solution est en partie précipitée par le carbonate de soude ou l'acide acétique. En chauffant ce produit de condensation avec de l'acide sulfurique concentré, on observe la formation de matières colorantes. Pour obtenir le colorant bleu on opère comme dans le brevet principal.

---

(1) *Berichte*, XV, p. 1514).
(2) Voir Schmidt et Gattermann, *Berichte*, XXIX, p. 2934.

Procédé de production d'aposafranines, par Société Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 279589. — 8 juillet 1898. — 21 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Les aposafranines de forme

$AzR.\ R_1Cl$; Az ; AzR_2 et $AzRR_1Cl$; Az ; AzR_2

dans lesquelles R R_1R_2 représentent des radicaux aliphatiques ou aromatiques substitués ou non, peuvent être transformés par l'action des bisulfites en sulfos. Par l'action de l'acide sulfureux dans une première phase de la réaction, les produits d'addition sont formés, qui se transforment immédiatement en leuco dérivés, et ensuite sous l'influence des oxydants de l'air en colorants sulfonés. Les substitutions sulfonés se font probablement en position para par rapport au groupe azine, on a donc le schéma suivant :

$AzRR_1$; Az ; AzR_2 ; SO^2 — O

Les nouveaux acides, en tant qu'ils sont solubles, sont des colorants teignant la laine en bain acide en des nuances semblables à celles obtenues par les produits non sulfonés. Ces composés sulfonés peuvent très facilement échanger le groupe sulfo sous l'influence d'agents différents ; en les traitant, par exemple, avec des alcalis ou des amines primaires, ils sont transformés en dérivés du groupe des safranines.

$Az(CH^3)^2Cl$; Az ; AzC^2H^5 ; CH^3

Description. — 10 kilogrammes de l'aposafranine sont dissous dans 100 litres d'eau additionnés de bisulfite de soude 10 kilogrammes, la solution est chauffée pendant 6 heures ; la coloration de la solution change en jaune brunâtre et en même temps un précipité commence à se séparer ; en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution chaude on peut précipiter l'aposafranine sulfo. Le produit est insoluble dans l'eau, les acides minéraux dilués et le carbonate sodique.

Procédé de production de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Société Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 280142. — 28 juillet 1898. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Schmidt (1) a obtenu l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Mais, pour arriver à un excellent rendement, on fait réagir des acides minéraux sur un mélange d'alcool méthylique et d'acide anthranilique. Cet éther a des propriétés différentes de celles indiquées par Schmidt pour son produit. Cet éther est solide, cristallise et a une odeur de fleur d'oranger.

Description. — Dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant à reflux, on dissout un kiloramme d'acide anthranilique dans 5 litres d'alcool méthylique, et on sature la solution avec de l'acide chlorhydrique gazeux. Le mélange s'échauffe jusqu'à l'ébullition. On laisse reposer quelques heures, puis on chauffe à l'ébullition, on chasse l'alcool méthylique en excès, par distillation au bain-marie. On alcalinise le résidu au moyen de carbonate de soude, on retire l'éther par un traitement à l'éther ordinaire.

Procédé de production de nouveaux dérivés de l'acridine, par Société Actien Gesellschat fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 280372. — 6 août 1898. — 19 novembre 1898).

Objet du brevet. — Production de nouveaux colorants de la naphtacridine.

Description : Exemple. — 1°) 3 kilogrammes de trioxyméthylène sont ajoutés à la fonte préparée au moyen de 16 kilogrammes de β-naphtol et 11 kilogrammes de p-toluidine et chauffée à 150°C. On porte la température de la fonte à 200°C. ; on éloigne l'excès de toluidine, de β-naphtol et d'aldéhyde formique par distillation, on dissout dans l'acide azotique et après refroidissement on sépare par filtration le sel azotique de la tolunaphtacridine formée. (Point de fusion de la base libre 158°C). 2° Le produit trinitré de la condensation de 20 kilogrammes de p-toluidine et de 20 kilogrammes de benzaldéhyde est jeté dans quantité égale de β–naphtol, et chauffé à environ 180°C. On porte la température à 200°C. et on refroidit puis alcalinise, etc. La base cristallisée fond à 213°C.

Nouveau procédé pour la préparation d'aldéhydes paramidés aromatiques et de leurs dérivés substitués, par Société Rod. Geigy, à Bâle, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 280514. — 11 août 1898. — 23 novembre 1898).

Objet du brevet. — Le procédé de Bœsseneck (2) qui consiste à condenser l'hydrate de chloral avec

(1) *J. für. Prakt. Chem.* (2) 36-374.

(2) *Berichte*, XVIII, p. 1516 ; XIX, p. 356 ; XX, p. 3193 et XXI, p. 182.

une amine alcoylée aromatique et à décomposer l'alcoylamidophényltrichloréthylalcool obtenu par un alcali n'a pas obtenu de succès au point de vue technique par suite de son mauvais rendement. Le présent brevet a pour but d'introduire dans une amine aromatique primaire, secondaire ou tertiaire quelconque, dont la position para est libre, le groupe COH. Il consiste dans la réaction simultanée de l'aldéhyde formique et d'un dérivé aromatique de l'hydroxylamine sur une amine aromatique ou sur son sulfo. Il se forme ainsi directement l'aldéhyde qui correspond à l'amine employée ou à son sulfo. Ainsi, on obtient en partant de la diméthylaniline, de l'aldéhyde formique et de la métasulfoparatolylhydroxylamine, la combinaison anhydre de la paramidobenzaldéhyde diméthylée avec l'acide sulfonique de la p-toluidine

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>Az - C\langle\;\rangle + CHO + H - Az - C\langle\overset{SO^3H}{\;}\rangle CH^3 =$$

$$= \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>Az - C\langle\;\rangle CH^2 - \underset{OH}{\underset{|}{Az}} - C\langle\overset{SO^3H}{\;}\rangle CH^3 + H^2O =$$

$$= \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>Az - C\langle\;\rangle CH = Az - C\langle\overset{SO^3H}{\;}\rangle CH + 2H^2O.$$

Ces anhydrides sont ensuite décomposés en chauffant leur solution avec un alcali ou un acide, et l'on obtient d'un côté l'aldéhyde amide correspondant ou son sulfo, de l'autre un acide amidosulfonique ou une amine. Avec l'orthotolylhydroxylamine la séparation de l'aldéhyde pure est rendue difficile par les produits secondaires, comme le paramidophénol, qui se forme en même temps que l'hydroxylamine en présence d'acide. Ce n'est cependant pas le cas quand on se sert des acides sulfonés des hydroxylamines aromatiques qui se distinguent en même temps par une facilité de réaction bien plus développée. On obtient des résultats bien favorables en partant des acides hydroxylamines sulfos qui sont obtenues des acides sulfos du nitrobenzol, de l'ortho et du paranitrotoluène (Br. all. N° 84138 et 89978), par réduction avec de la poudre de zinc en solution aqueuse neutre en présence de certains sels : le chlorure d'ammonium, le chlorure de calcium, etc. Les hydroxylamines dérivant des acides métanitrobenzoïque et méta-nitro-o-chlorobenzolsulfos sont susceptibles de cette réaction, mais leur emploi n'offre aucun avantage. Le procédé peut être modifié de sorte qu'on laisse réagir les acides hydroxylaminesulfoniques à l'état naissant sur l'amine en présence de l'aldéhyde formique. Cela peut se faire, par exemple, en réduisant en solution acide un mélange d'acides nitrobenzol ou nitrotoluolsulfonique, d'amine et d'aldéhyde formique, soit par introduction d'un agent réducteur comme la poudre de zinc, la poudre d'aluminium, la limaille de fer, etc., ou l'hydrogène naissant produit par électrolyse.

Dans les deux cas les aldéhydes se séparent avec les acides toluidine sulfo ou métanilique sous forme de composés benzylidéniques qui sont décomposés de la manière indiquée plus haut.

Description. — *Production des acides hydroxylaminesulfo.* — *Acide paratolylhydroxylaminemetasulfo.* — Dans un tambour, muni d'un agitateur et d'une soupape de sûreté, qui peut être refroidi du dehors par de l'eau, 100 kilogrammes de paranitrotoluolsulfonate de sodium industriel obtenu par sulfonation du paranitrotoluène, précipitation par NaCl, filtration et dessication, 15 kilogrammes de chlorure d'ammonium sont dissous dans 400 litres d'eau bouillante. La solution qui est généralement acide est neutralisée par l'ammoniaque, puis on la laisse refroidir en ajoutant à la pâte cristalline obtenue en agitant continuellement et en baissant la température par un refroidissement intérieur du tambour, 80 kilogrammes de poudre de zinc, en évitant autant que possible l'arrivée de l'air. La fin de la réaction se manifeste par une rapide diminution de température. On laisse refroidir et on passe rapidement au filtre-presse, puis on lave le gâteau d'oxyde de zinc, sortant de la presse avec 250 litres d'eau. La solution filtrée et additionnée de 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique est employée ensuite pour la fabrication de l'aldéhyde.

2° *Fabrication de l'aldéhyde paramidée aromatique.* — *Diméthylparamidobenzaldéhyde.* — A la solution refroidie de 36 kilogrammes de diméthylaniline dans 45 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21°Bé., on ajoute 22,5 kil. d'aldéhyde formique à 40 % et de suite après la solution de métasulfoparatolylhydroxylamine, environ 600 litres, préparée ainsi qu'il a été dit et acidulée. Le mélange se colore vite et prend peu à peu une teinte jaune orangé et la combinaison anhydre commence à se séparer sous forme d'un précipité jaune cristallin. Après 48 heures on lave, filtre, puis on dissout dans l'ammoniaque et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'aldéhyde se sépare en gouttelettes qui cristallisent par refroidissement. Recristallisé cet aldéhyde fond à 73°C.

Suit la description d'un grand nombre d'aldéhydes.

Préparation de colorants disazoïques, par FARBENFABRIKEN, VONNALS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 280856. — 25 août 1898. — 2 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Le brevet n° 232299 du 21 avril 1893 donne la description d'un procédé de préparation de colorants disazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ acétnaphtylènediamine β_3 ou β_4 disulfonique et copulant avec un phénol, puis éliminant le groupe acétyle et copulant de nouveau avec un nouveau composé. Il était à supposer qu'on arriverait au même résultat en diazotant la monacidyle $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine, combinant ensuite avec l'acide $\alpha_1\alpha_4$ naphtylamine sulfo, rediazotant l'amidoazo obtenu et copulant à nouveau avec l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtolsulfo, enfin éliminant le groupe acidylé. Or, ce nouveau colorant diffère du premier en ce qu'il a une plus grande affinité pour la fibre végétale et se fixe sur coton non mordancé en nuances plus claires. Si on diazote les deux colorants sur fibre et développe

au β-naphtol, le nouveau colorant se diazote plus vite. Sa teinte est violette et non brune et le développement au β-naphtol accentue les différences. De plus, le nouveau colorant se combine facilement à la température ordinaire avec le β-naphtol et la nuance ainsi produite est d'un bleu vif solide au lavage. Le colorant ancien se combine très lentement et la nuance résultante est bleu gris sale.

Description : Exemple. — 23,7 kil. du chlorhydrate de l'$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine acétylée sont diazotés à la manière ordinaire avec 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 23 $^0/_0$ d'acide et 7 kilogrammes de nitrite de soude. On introduit le diazo à la température de 10°C. dans 27 kilogrammes de sel sodique de l'acide α_1 naphtylamine β_4 sulfonique (1-6 ou 1-7) de Clève, 20 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé et 500 litres d'eau. On ajoute après quelque temps d'agitation 30 kilogrammes de lessive de soude à 33°B, 11 kilogrammes de nitrite de soude et 110 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 23 $^0/_0$. On agite six heures. On filtre et on mélange le résidu resté sur le filtre avec 300 litres d'eau et on introduit à 0° en remuant bien dans une solution de 25 kilogrammes de sel sodique de l'acide α_1 α_2 naphtolsulfonique et 135 kilogrammes de carbonate de soude dans 500 litres d'eau. On précipite par NaCl, on redissout et on mélange la solution avec 350 kilogrammes de lessive de soude à 33 $^0/_0$, on fait bouillir quelque temps, on additionne de 180 kilogrammes de chlorure de sodium et 80 kilogrammes d'adide chlorhydrique à 23 $^0/_0$ et on filtre le colorant ainsi précipité.

Procédé pour la production de colorants substantifs orangés pour coton au moyen de la nitro-m-phénylènediamine, respectivement de la nitro-m-toluylène diamine, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 280914. — 27 août 1898. — 2 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler une molécule de benzidine ou de tolidine tétrazotée avec une molécule de l'acide m-phénylène diamine disulfo (Br. all. 78834) et à combiner le colorant intermédiaire obtenu avec une molécule de nitro-m-phénylène-diamine ou de nitro-m-toluylène diamine suivant le procédé du brevet 238348. — 7 mai 1894.

Description : Exemple. — 94 kilogrammes de benzidine, 345 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19°B. 70 kilogrammes de nitrite sont mélangés. On abandonne le tétrazo obtenu et refroidi à la glace. On y verse une solution de 156 kilogrammes de m-phénylène-disulfonate de sodium. Après 6 heures, le colorant intermédiaire se sépare, on filtre, on délaie dans l'eau et on introduit la suspension obtenue dans 3000 litres d'eau portée à 45° contenant 80 kilogrammes de nitrométaphénylène diamine. Ou pendant 12 heures on maintient à la température indiquée en agitant, puis on porte à 90°C, on alcalinise ensuite et l'on sépare par le chlorure de sodium. Matière colorante très soluble.

Perfectionnements à la fabrication des colorants de la série des phtaléïnes, par Société Anonyme Fabrique Baloise de produits chimiques, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 280905. — 29 août 1898. — 6 décembre 1898.)

Objet du brevet. — L'emploi industriel des alkyléthers des dialkylamidorhodols (produits de la condensation des acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques avec la résorcine) a rencontré certaines difficultés en raison de leur grande sensibilité aux alcalis et parce que les laques de zinc passaient au vaporisage du rouge jaunâtre au violet bleuâtre. Cependant les dits éthers combinés avec l'aldéhyde formique donnent des produits bien caractérisés et teignant en nuances inaltérables aux alcalis et insensibles au vaporisage. Les matières colorantes sont rouges.

Description. — A une solution de 42 kilogrammes de l'éther éthylique du diméthylrhodol dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°B. on ajoute un mélange de 16 kilogrammes de formaldéhyde à 40 $^0/_0$ et de 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°B. La réaction se produit immédiatement avec développement de chaleur, on laisse quelques jours, puis on verse sur la glace, le sulfate reste en solution. On précipite par NaCl. On convertit en chlorure en dissolvant dans 60 kilogrammes d'alcool et 70 kilogrammes d'eau et en additionnant de 70 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20°B. Après quelque temps on précipite par le chlorure de sodium, on rassemble le précipité et on le sèche.

Procédé pour la fabrication de colorants de la série de l'anthraquinone, par Farbenfabriken vormals Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 281125. — 3 octobre 1898. — 12 décembre 1898.)

Objet du brevet. — En chauffant, par exemple, la dinitroanthraquinone 1 : 5 avec de l'acide sulfurique fumant à 40 $^0/_0$ sans addition de soufre jusqu'à solubilité du produit dans l'eau (Br. all. : 6526-87729 — B. F. 224739) et en versant la fonte bleue dans l'eau on obtient une solution rouge bleuâtre de laquelle on peut isoler l'acide hexaoxyanthraquinone disulfo par le chlorure de sodium. La fonte ne contient pas l'acide hexaoxyanthraquinone disulfo, mais un produit intermédiaire, car un échantillon prélevé de la fonte se dissout dans l'acide sulfurique concentré fumant, ce qui le différencie avec l'acide hexaoxyanthraquinone disulfo. La fonte versée dans l'eau froide avec précaution donne d'abord une solution violet-bleuâtre qui vire rapidement au rouge, couleur de l'acide disulfonique. Le corps intermédiaire ainsi obtenu est le diquinonediimide de l'acide diamidoanthrachrysone disulfonique :

O AzH
HSO^3 — CO — OH
HO — CO — SO^3H
AzH O

Procédé pour l'extraction des principes colorants contenus dans les substances végétales au moyen de solutions de kétones, par Beringer, rep. par Thirion. — (Br. 281165. — 6 septembre 1898. — 12 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les bois colorants ou autres matières végétales colorantes par un mélange de kétones bouillant entre 80° et 227°C. Pour le campêche, par exemple, on recouvre les copeaux avec de l'éther et un mélange des kétones indiquées ci-dessus.

Procédé de production de nitramines aromatiques monohalogénées et des matières colorantes qui en dérivent, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 281333. — 12 octobre 1898. — 16 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir à basse température deux atomes de chlore sur une molécule de nitramine en solution concentrée dans un acide minéral. On peut employer une solution d'hypochlorite.

Description. — A 34,500 kil. de paranitraniline dissous dans 200 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute 400 kilogrammes de glace, et on introduit du chlore dans la solution refroidie à — 10°C. de manière à ce que la température ne dépasse pas 0°C. jusqu'à ce qu'il y ait augmentation de poids de 18 kilogrammes. Pendant l'opération la monochloroparanitraniline se précipite en grande partie, finalement, on dilue dans l'eau et on sépare par filtration le produit jaune précipité. Ce corps fond à 105°C. On l'obtient pur par deux cristallisations dans l'acide acétique à 25 %. Pour préparer des azoïques qui diffèrent de ceux de la paranitraniline par leur nuance plus bleuâtre et par leur grande résistance à la lumière et aux acides, on peut opérer de la façon suivante.

Description. — Dissoudre 50 kilogrammes de chloro-p-nitraniline dans 600 kilogrammes d'acide acétique à 50 %, on ajoute 350 kilogrammes d'acide chlorhydrique, et, à la température de 30°C. environ une solution de 20 kilogrammes de nitrite de soude. Aussitôt la réaction terminée, on refroidit la solution à 5°C. environ et on introduit la solution de 23 kilogrammes d'acide β-naphtylaminesulfonique T préalablement additionnée d'acétate de soude en excès. On alcalinise ensuite avec Na^2CO^3, on chauffe à 50°C. et filtre le précipité. Teint la laine en rouge bleuâtre vif.

2°) On introduit la solution de chloronitrodiazobenzol ci-dessus dans la solution de 26 kilogrammes de paramidonaphtol sulfonate de sodium renfermant un excès d'acétate de sodium. On alcalinise avec 350 kilogrammes de soude caustique à la température de 35°C. environ, et on ajoute en agitant bien une solution de 125 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé. Au bout de 12 heures, à peu près, la réaction est terminée et la coloration violet-bleuâtre de la solution a viré au rouge ; on précipite le colorant avec du sel, et on filtre.

Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken vormals Bayer. Cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894. — (Br. 243325. — 16 septembre 1898. — 23 décembre 1898).

Objet du brevet. — Emploi des acides paradinitroanthrarufine et paradinitrochrysazinedisulfonique du brevet 266999. — 17 mars 1897. Les nouveaux colorants teignent la laine non mordancée en nuances bleues à vert bleuâtre. Ils sont même applicables à la teinture de la laine mordancée au chrome. Pour produire ces colorants il n'est pas nécessaire, en général, de dépasser 90 à 100°C. Les nouvelles matières colorantes sont généralement constituées par un mélange de trois séries différentes de colorants A″ B″ C″.

Description. — Un mélange préparé de 5 kilogrammes de sel sodique de l'acide paradinitroanthrarufine disulfonique et d'une solution de 50 kilogrammes d'aniline dans 32 kilogrammes d'acide acétique glacial et 25 litres d'eau est chauffé 12 heures à 90-100°C. La couleur du mélange vire bientôt au bleu et une matière colorante A″ se sépare peu à peu en cristaux. On sépare ces derniers et on verse la liqueur dans l'acide chlorhydrique en excès, il se précipite un corps B″. Ensuite, après séparation du précipité, on ajoute du chlorure de potassium qui précipite le corps C″.

Le corps A″ est en cristaux bleu violacé insolubles dans l'eau froide, un peu solubles à chaud avec une couleur bleu indigo qui vire au vert par addition de soude caustique. Teint la laine non mordancée en bleu.

Le colorant B″ est bleu foncé, insoluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud avec une couleur vert-bleuâtre qui vire au vert par les alcalis. Teint la laine non mordancée en vert bleuâtre.

Le produit C″ est aisément soluble dans l'eau en bleu pur. Teint la laine non mordancée en vert-bleuâtre.

Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes de l'anthraquinone. Cert. d'add. du 4 octobre 1898. — 5 janvier 1899. — (24312), par Farbenfabriken vormals Bayer, rep. par Thirion.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants verts de l'anthraquinone consistant à condenser les acides amido oxyanthraquinonesulfoniques qu'on peut préparer avec les acides nitro anthraquinone sulfoniques (1) avec des bases aromatiques primaires.

Description : Exemple. — 100 kilogrammes de paratoluidine, 10 kilogrammes de chlorure stanneux, 8 d'acide borique, 10 de sel de potassium de l'acide amidoxyanthraquinone sulfonique sont chauffés au bain-marie. La fonte vire au vert et la réaction est terminée quand la couleur ne change plus. On refroidit à 50°C, et on précipite par l'acide chlorhydrique dilué. Le sel de paratoluidine du colorant qui est insoluble dans l'eau chaude est décomposé par la soude caustique à chaud. On a ainsi le sel de soude qui teint la laine non mordancée ou mordancée en nuances vertes très solides.

Préparation de nouveaux dérivés de la benzine, du toluène et de la naphtaline propres à la fabrication de matières colorantes, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 282064. — 11 octobre 1898. — 10 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les amido et les azosulfos de la benzine, du toluène ou de la naphtaline, dans lesquels un groupe amido est en para par rapport au groupe sulfo, avec des phénols.

Description. — Chauffer à 280° environ dans une marmite en fonte munie d'un agitateur l'acide parasulfanilique 17 kilogrammes, phénol impur 17, soude caustique à 40°B. 70. La réaction est terminée

(1) *Berichte*, XV, p. 514.

lorsqu'il n'y a plus d'acide sulfanilique. La solution aqueuse alcaline de ce corps précipite par oxydation à l'air en brun rougeâtre.

Préparation de thiodérivés aromatiques teignant directement le coton, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 282065. — 11 octobre 1898. — 10 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de soufre le mélange indiqué dans le brevet ci-dessus (284004) quand il n'y a plus d'acide sulfanilique.

Description. On ajoute 20 kilogrammes de soufre pour les quantités ci-dessus indiquées (Br. précédent). La réaction est très vive, il distille du phénol et la masse se colore fortement en noir, il n'y a pas dégagement d'hydrogène sulfuré.

Nouveaux dérivés de la pipérazine, de colorants et de leurs dérivés indigotiques, par Société Badische Anilin und Sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 280083. — 12 octobre 1898. — 10 janvier 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de nouveaux dérivés de la pipérazine consistant à chauffer dans un dissolvant indifférent ou seuls à des températures au-dessus de 200°C. les dérivés aromatiques de l'éther amidomalonique et à épurer le produit de la réaction des sous-produits solubles à l'alcool ; 2° Préparation de leurs dérivés indigotiques consistant à chauffer les produits obtenus d'après l'indication ci-dessus avec des alcalis caustiques ou leurs mélanges avec des alcalino-terreux, à séparer leurs dérivés indigotiques par un acide et transformer en indigo par oxydation de la solution à l'air.

Description. — Préparation d'un dérivé tolylique au moyen de l'éther diéthylique de l'acide p-tolylglycine carbonique. — Dissoudre un kilogramme d'éther diéthylique de l'acide p-tolylglycine carbonique dans 1,5 kil. de pétrole à point d'ébullition élevé ; l'on chauffe le tout à 250°C. environ jusqu'à ce que la pâte se soit transformée en une masse de cristaux. Après refroidissement, on filtre à la trompe, on lave le résidu à la ligroïne; on fait bouillir avec de l'acide acétique glacial. Après refroidissement, on obtient le produit à l'état pur et de couleur jaune claire. Pour obtenir l'acide indoxylique, on mélange 1 kilogramme de dérivé tolylique, par exemple, avec 4 parties de potasse, et on chauffe à l'abri de l'air à environ 250 à 280°C. jusqu'à coloration orange foncé et jusqu'à ce qu'elle donne le maximum de rendement. La fonte refroidie et pulvérisée est traitée par 6 kilogrammes d'acide sulfurique glacé à 22°B. et on filtre la substance qui se sépare de l'indigo. On dissout la fonte directement dans l'eau, le colorant se sépare à la manière ordinaire, par exemple en oxydant à l'air.

Procédé de préparation de matières colorantes acides du diphénylnaphtylméthane, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 282128. — 13 octobre 1898. — 11 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes vertes de la série du diphénylnaphtylméthane consistant à traiter les tétralcoyldiamidodiphénylnaphtylméthanes ou leurs dérivés monosulfoniques par l'acide sulfurique fumant ou des agents ayant une action analogue et à oxyder les leucodérivés obtenus en matières colorantes, épuisant presque complètement le bain de teinture, égalisant et résistant bien à l'action de la lumière et du savon.

Description : *Exemple.* — 12,8 kil. de naphtaline sont mélangés à 27 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol, et ensuite versés lentement dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 $^0/_0$ d'anhydride tout en refroidissant avec de la glace. On laisse reposer la solution ainsi obtenue pendant quelque temps à la température ordinaire, puis on la chauffe pendant plusieurs heures à 50°-60°C. jusqu'à ce qu'une preuve se dissolve facilement dans l'eau et dans l'ammoniaque diluée. Le produit de la réaction est versé dans l'eau puis transformé en sel de calcium à la manière ordinaire. Le leucosulfonate obtenu est oxydé par le bioxyde de plomb et l'acide sulfurique. On dissout 5 kilogrammes du sel dans 50 litres d'eau, on ajoute la quantité calculée d'acide sulfurique et on verse le tout en remuant bien dans 20 kilogrammes de bioxyde de plomb délayé dans l'eau ; on filtre et la solution de la matière colorante est évaporée à siccité. Poudre cuivrée facilement soluble dans l'eau en vert, non précipitable par le chlorure de sodium en solution ; teint la laine et la soie en vert en bain acide ; nuances résistant au lavage et à la lumière. On peut employer d'autres diamidobenzhydrols alcoylés.

Procédé pour produire des matières colorantes de la série du diphénylnaphtylméthane, par la Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 282272. — 19 octobre 1898. — 16 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de production des matières colorantes du diphénylnaphtylméthane consistant à combiner les tétralcoyldiamidotriphénylméthanes avec les acides naphtaline disulfoniques pour former des leucosulfodérivés en présence d'agents de condensation, soit acide sulfurique monohydraté ou faiblement fumant; puis à oxyder ces leuco dérivés pour obtenir des colorants verts.

Description : *Exemple.* — 27 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol et 39 kilogrammes de sel sodique de l'acide naphtaline disulfonique 2,7 à 85 $^0/_0$ sont mélangés et introduits en remuant bien dans 200 kilogrammes d'acide monohydraté. La masse obtenue est chauffée au bain-marie en ébullition jusqu'à ce que l'hydrol ait disparu, ce qui a lieu au bout de 5 à 6 heures. On transforme ensuite en sel de chaux ou de soude et on oxyde avec le bioxyde de plomb.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Perfectionnements dans la préparation des couleurs, par A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim s/Mein. — (Br. anglais 28604. — 3 décembre 1897. — 8 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Dans les brevets anglais nos 13565 et 18623 de 1890, on a décrit des colorants bleus basiques obtenus par condensation de nitrosodiméthylaniline avec le diméthylmétaamidocrésol. Le présent brevet revendique la condensation de nitrosodiméthylaniline avec le produit que l'on obtient en traitant les dérivés du métaamidocrésol avec la formaldéhyde.

Les nouveaux colorants ne diffèrent pas beaucoup de ceux décrits dans les brevets précédents.

Perfectionnement dans la préparation des aldéhydes aromatiques, par la Société chimique des Usines du Rhône. — (Br. anglais 22152. — 27 septembre 1897. — 27 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder directement le groupe méthyle des hydrocarbures aromatiques en groupe aldéhydique ; comme hydrocarbure de ce genre, on peut employer le toluol, xylol, etc., ou leurs dérivés de substitution. L'oxydation se fait à l'aide de bioxyde de manganèse fraîchement précipité (boues Weldon) et d'acide sulfurique. On s'arrange de façon à avoir constamment un grand excès d'hydrocarbure.

Description. — Jusqu'ici, l'oxydation du groupe CH^3 en CHo a toujours été effectuée d'une manière indirecte ; par exemple, le groupe méthyle est d'abord converti en CH^2Cl ou $CHCl^2$ et se sont ces dérivés chlorés qui sont oxydés. Un des grands inconvénients de cette méthode, c'est que la chloruration ne se borne pas au groupe CH^3 mais il se forme aussi des dérivés chlorés dans le noyau qui sont gênants.

La présente découverte consiste dans l'oxydation directe du groupe méthyle en aldéhyde; jusqu'ici, les produits de l'oxydation de composés contenant le groupe CH^3 étaient principalement des acides carboxylés. La caractéristique de la nouvelle manière d'opérer, c'est que l'on a constamment un grand excès d'hydrocarbure présent et que l'on évite ainsi la formation de dérivés carboxyliques.

Exemple : 300 kilogrammes de toluol et 700 kilogrammes d'acide sulfurique à 65 $^0/_0$ sont mélangés dans un appareil convenable et on y ajoute lentement 90 kilogrammes de bioxyde de manganèse finement pulvérisé tout en maintenant la température à 40° C.

Quand tout le bioxyde a été ajouté, on agite encore pendant quelque temps puis on distille à la vapeur d'eau. Le mélange d'aldéhyde et de toluol est ensuite séparé d'après les méthodes connues.

Perfectionnement dans la manufacture de colorants azoïques et dans la production de nuances solides sur fibres animales, par Leopold Cassela et Cie, à Frankfort s/M. — (Br. anglais 28107. — 29 novembre 1897. — 29 octobre 1898.)

Objet du brevet. — 1° Traitement des matières colorantes azoïques dérivées du 2-3-diazonaphtol-6-sulfonique par les bichromates.

2° Production de nuances solides sur laine en traitant les colorants azoïques dérivés du 2-3-diazonaphtol-6-sulfonique par les bichromates sur la fibre même.

Description. — On sait depuis longtemps que le diazoïque de l'acide 2-3-amidonaphtol-6-sulfonique peut se combiner aux amines, etc., pour donner des matières colorantes, mais celles-ci sont sans valeur car elles teignent la laine sur bain acide en nuances très fugaces et ne résistant pas au lavage.

Si ces colorants azoïques sont traités par des bichromates, on obtient de nouveaux colorants possédant des propriétés entièrement différentes ; leur nuance est transformée et leur solidité à la lumière est absolue. Le traitement au bichromate se fait de préférence sur fibre.

Exemple : 100 kilogrammes de laine sont teints en présence de bisulfate de soude avec 4 kilogrammes du colorant provenant de la combinaison du 2-3-diazonaphtol-6-sulfonique et de la β-naphtylamine. On obtient une nuance rouge foncé qui, traitée par le bichromate, est immédiatement changée en noir intense solide au foulon et à la lumière.

Le même procédé appliqué à différents colorants donne les résultats suivants :

Combinaison du diazoïque du 2,3 amidonaphtol 6-sulfonique avec :	Teinture directe	Après traitement au chrome
m-phénylène diamine	brun jaunâtre	brun foncé
Résorcine	rouge jaunâtre	brun foncé
m-Oxydiphénylamine	brun rougeâtre	brun foncé
α-Naphtylamine	rouge	brun foncé
α-Naphtol	brun rougeâtre	violet noir
β-Naphtol	rouge brun	violet noir
1,7 naphtylamine sulfonique	rouge	violet
Acide naphtiomique	rouge	noir
Acide β-naphtylamine sulfonique	orange	noir
2,7 dioxynaphtaline	brun rouge	brun foncé
1,5 dioxynaphtaline	brun	brun foncé
1,8 dioxynaphtaline	violet	bleu noir
1,7 amidonaphtol	brun rougeâtre	noir
1,8 amidonaphtol	violet	noir
1,5 amidonaphtol	brun	noir
2,8 dioxynaphtaline sulfonique	brun rougeâtre	noir

Combinaison du diazoïque du 2,3 amidonaphtol 6-sulfonique avec :	Teinture directe	Après traitement au chrome
2,8 amidonaphtol, 6 sulfonique.	rouge brun rougeâtre	vert foncé combiné en solution acide noir combiné en solution alcaline
1,6 amidonaphtol 3 sulfonique.	violet brun	noir
1,5 amidonaphtol 7 sulfonique.	brun rougeâtre	noir
2,8 amidonaphtol 3,6 disulfonique.	rouge	noir
1,8 amidonaphtol 4 sulfonique.	violet	bleu noir
1,8 amidonaphtol 3 snlfonique.	violet	bleu noir
1,8 amidonaphtol 3,6 disulfonique.	violet	bleu noir
1,8 amidonaphtol 4,6 disulfonique.	violet bleu	noir verdâtre
1,8 amidonaphtol 3,5 disulfonique.	violet bleu	bleu noir
1,8 amidonaphtol 2,4 disulfonique.	violet bleu	bleu noir
1,8 naphtylène diamine 3,6 disulfonique. . . .	rouge bleuâtre	noir
1,8 naphtylène diamine 4 sulfonique.	rouge vineux	noir
2,7 naphtylène diamine sulfonique	rouge	noir
1,5 diamido β-naphtol 7 sulfonique	rouge	noir

Production de nuances de brun à brun-noir sur fibre par combinaison du β-naphtol avec le diazoïque du diamidocarbazol, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. anglais 30446. — 23 décembre 1897. — 5 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Production de nuances brunes en imprimant ou en passant dans une solution de diazoïque du diamidocarbazol les tissus préalablement foulardés en β-napthol.

Description. — Les dérivés azoïques de la benzidine et de la tolidine sont d'un usage courant dans la production de nuances brunes sur coton, mais les teintures ainsi obtenues ne résistent pas bien à l'action de la lumière. En employant le dérivé diazoïque du diamidocarbazol, on obtient avec le β-naphtol des nuances très solides surtout lorsqu'on opère en présence d'un sel de cuivre.

Exemple I :

Solution disazoïque :

On dissout 20 grammes de diamidocarbazol dans
20 centimètres cubes d'HCl à 22° Bé et
100 » » d'eau chaude, on refroidit, puis
on ajoute 200 grammes de glace,
30 centimètres cubes d'HCl à 22° Bé puis
52 » » d'une solution de nitrite à 290 grammes au litre.
On filtre et étend à 500 centimètres cubes.

Solution cuprique :

160 grammes de chlorure de cuivre rristullisé,
42,6 » d'acétate de cuivre,
80 » de nitrite de soude,
66 centimètres cubes d'acide acétique à 8° Bé sont dissous dans 1 litre d'eau.

Mélange pour impression n° 1.

500 grammes de gomme adragante $\left(\text{solutiou à } \frac{60}{1000}\right)$.
500 centimètres cubes de solution diazoïque
50 grammes d'acétate de soude.

Mélange n° 2.

400 grammes de solution de gomme à $\frac{60}{1000}$.
500 centimètres cubes de solution diazoïque,
100 » » de solution de cuivre,
50 grammes d'acétate de soude cristallisé.

Bains de foulardage.

30 grammes β-naphtol.
50 centimètres cubes soude caustique à 22° Bé,
30 grammes ricinoléate de soude,
Etendre à 1 litre.

Manufacture de benzaldéhyde, d'ortho et de paranitrobenzaldéhyde, par Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. anglais 30118. — 20 décembre 1897. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation de benzaldéhyde ou de ses dérivés ortho et paranitrés en traitant les acides benzylidène-anilinesulfoniques ou leurs homologues, ou leurs dérivés substitués par l'aniline, la toluidine, la xylidine, etc., séparation des dérivés benzylidéniques et décomposition de ces derniers par les acides dilués.

Description. — Dans le brevet anglais 10689 de 1896, on a décrit une méthode de préparation des aldéhydes aromatiques consistant à soumettre la benzylaniline ou ses dérivés à l'action des oxydants puis à traiter les dérivés benzylidéniques ainsi obtenus par des acides dilués.

$$C^6H^5AzH.CH^2.C^6H^5 + O = H^2O + C^6H^5.Az = CH.C^6H^5$$
Benzylaniline — Benzylidène aniline

$$C^6H^5.Az = CH.C^6H^5 + H^2O = C^6H^5AzH^2 + CHO.C^6H^5$$
Aniline + Aldéhyde

La réaction se fait d'une manière identique si l'on a un dérivé substitué :

(1) $AzO^2.C^6H^4.CH^2.AzH.C^7H^6.SO^3H + O = H^2O + AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^7H^6SO^3H$
Acide nitrobenzyltoluidine sulfonique — Acide nitrobenzylidènetoluidine sulfonique

(2) $AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^7H^6.SO^3H + H^2O = AzO^2.C^6H^4CHO + H^2Az.C^7H^6SO^3H$
Nitrobenzaldéhyde — Acide toluidine sulfonique

L'aldéhyde ainsi obtenue peut être séparée, soit par des dissolvants non miscibles à l'eau, soit par distillation dans un courant de vapeur, mais les deux méthodes présentent des inconvénients. Une nouvelle méthode se trouve décrite dans le présent brevet, elle consiste à faire agir des amines aromatiques sur les acides sulfoniques des dérivés benzylidéniques qui se trouvent convertis en dérivés benzylidéniques non sulfonés insolubles, tandis que l'amine reste en solution à l'état d'acide sulfonique.

(1) $AzO^2.C^6H^4.CH^2.AzH.C^6H^4SO^3H + O = H^2O + AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^6H^4SO^3H$
Acide nitrobenzylanilinesulfonique — Acide nitrobenzylidène-anilinesulfonique

(2) $AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^6H^4SO^3H + C^6H^5AzH^2 = AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^6H^5 +$
Nitrobenzylidène aniline
$+ AzH^2.C^6H^4.SO^3H$
Acide aniline sulfonique

(3) $AzO^2.C^6H^4.CH = Az.C^6H^5 + H^2O = AzO^2.C^6H^4.CHO + C^6H^5AzH^2.$
Nitrobenzaldéhyde

Manufacture de matières colorantes bleues et vertes dérivées du triphénylméthane, par la Société anonyme des matières colorantes de St-Denis, à Paris. — (Br. anglais 29631. — 14 décembre 1897. — 12 novembre 1898.)

Description. — Dans le brevet anglais 18002 de 1897, on a décrit la préparation de méta-amidobenzaldéhyde orthosulfonée ainsi que certaines matières colorantes qui en dérivent. La méta-amidobenzaldéhyde sulfonique n'est pas isolée de sa solution, mais est directement condensée avec les amines secondaires et tertiaires.

On a trouvé depuis que la condensation s'effectue bien mieux si l'on a soin d'éloigner l'excès de sulfite de soude, par exemple en le précipitant avec $CaCl^2$ à l'état de sulfite de chaux et qu'il n'est pas nécessaire d'opérer la condensation à la température d'ébullition, elle se fait déjà entre 52 et 102° C.

Exemples : On donne la transformation de l'amido-aldéhyde en méta-oxy-benzaldéhyde-ortho-sulfonée d'après la méthode connue; de même, dans un autre exemple, la préparation du dérivé orthosulfoné-méta chloré par décomposition du dérivé diazoïque avec de la poudre de cuivre, puis la préparation de l'acide métasulfonique, etc. Toutes ces réactions s'effectuent comme d'habitude.

Manufacture de nouvelles matières colorantes, par Actiengesellschaft fur anilin fabrikation. — (Br. anglais, n° 676. — 10 janvier 1898. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Manufacture de nouvelles matières colorantes consistant à faire réagir la β-oxy-α-naphtoquinone ou ses dérivés sulfoniques, ou nitrés sur les hydrazines comme, par exemple, la phénylhydrazine ou ses dérivés.

Description. — Les matières colorantes ainsi obtenues possèdent un grand éclat et une grande intensité. Le produit de condensation de la β-oxy-α-naphtoquinone avec la phénylhydrazine a déjà été décrit par Zincke et Thelen (*Berichte*, 17, p. 1809), mais ce produit ne peut pas être employé en teinture à cause de sa faible solubilité.

La condensation des dérivés de la β-oxy-naphtoquinone avec ceux de la phénylhydrazine s'effectue en solution aqueuse vers 40-80° C. en ajoutant de l'acétate de soude.

Exemple : On dissout 17,8 kil. d'acide phénylhydrazine sulfonique et 14 kilogrammes d'acétate de soude dans 560 litres d'eau et on ajoute cette solution à 27,6 kil. de β-oxy-α-naphtoquinone sulfonate de soude dissous dans 840 litres d'eau. On chauffe à 45° C. pendant 6 heures, puis ensuite vers 80° C. ; la matière colorante est précipitée par NaCl, elle teint la laine sur bain acide en jaune orangé très brillant.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes quinone-oximes sur la fibre, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. anglais 4534. — 23 février 1898. — 21 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Les fibres sont imprégnées avec un mélange composé d'un phénol, d'un mordant capable de fixer la matière colorante et d'un acide ou d'un sel acide, puis on les passe, après séchage préalable, par une solution de nitrite.

Description. — Quoique les colorants de la classe des quinone-oximes (nitroso-phénols) soient solides à la lumière, leur emploi pour impression se trouve limité par suite de certaines difficultés qui se présentent lors du vaporisage.

Il a été découvert que si, au lieu d'imprimer les tissus avec les matières colorantes elles-mêmes, on les imprime avec des substances pouvant ensuite être transformées en matières colorantes par déve-

loppement sur fibre, il n'est pas nécessaire d'avoir recours au vaporisage. Si le tissu est foulardé dans une solution contenant un phénol dont le dérivé nitrosé forme des laques colorées, un mordant convenable et un acide comme l'acide tartrique et qu'après séchage on passe par une solution bouillante de nitrite de soude, la couleur se développe et se fixe en même temps. On peut aussi imprégner les tissus avec un mélange de nitrite et du phénol, puis passer par une solution acidulée du mordant ou bien encore imprimer le mordant et le nitrite, puis passer dans une solution acide ou neutre du phénol.

Exemple. — Le tissu est imprimé avec le mélange suivant :

Résorcine	220	grammes
Sulfate de cuivre	160	»
Tartre émétique	120	»
Épaississant	4000	»

On sèche sur tambours, puis on passe par une solution bouillante de nitrite de soude à 5 %. On obtient ainsi un vert.

Méthode pour la préparation d'azo et d'azoxy-aldéhydes, par A. G. Green, A. Meyenberg et la Clayton aniline C° Ltd, à Manchester. — (Br. anglais 1431. — 18 janvier 1898. — 7 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Production d'azo et d'azoxy-aldéhydes par oxydation de la curcumine S, jaune Mikado, jaune direct G, Mikado-orange, jaune d'or Mikado, jaune de Hesse et d'autres matières colorantes dérivées du stilbène. Cette oxydation est faite à froid en solution diluée avec du permanganate de potasse.

Description. — Dans une demande de brevet allemand F. 9906, P. Friedländer a décrit un procédé de préparation de la para-nitrobenzaldéhyde orthosulfonique par oxydation des matières colorantes obtenues par condensation du paranitrotoluolsulfonique sous l'influence de la soude caustique.

Les auteurs ont trouvé qu'en faisant l'oxydation à froid sans excès de permanganate, on obtient une nouvelle aldéhyde qui diffère de la paranitrobenzaldéhyde orthosulfonique décrite dans le brevet anglais 21825 de 1897 (1) (Voir aussi Green et Wahl, *Berichte*, 30, p. 3101). La réaction indiquée dans ce brevet 21825 a été appliquée à d'autres dérivés du stilbène qui se trouvent oxydés en aldéhydes, la double liaison stilbénique étant rompue. L'oxydation peut aussi ne pas se limiter à cette simple réaction mais se porter sur d'autres groupes qui se trouveraient dans la molécule, et même oxyder le groupe aldéhydique lui-même. Il est donc préférable d'opérer à froid, en solution diluée et sans excès de permanganate.

Exemple. — Préparation d'azoaldéhyde en partant de l'orangé Mikado :

50 parties de Mikado orange 3Ro exempt de sel sont dissous dans
1300 parties d'eau chaude, puis on refroidit à 0°-5° C. et on oxyde avec
24 parties de permanganate de potasse dissous dans 600 parties d'eau.

On chauffe pour précipiter l'oxyde de manganèse et la liqueur filtrée est acidifiée par de l'acide acétique, puis évaporée. L'aldéhyde se sépare sous forme de poudre rouge-brun, et teint la laine sur bain acide en jaune pâle qui, développé avec de la phénylhydrazine, donne un brun-rouge. La constitution de cette aldéhyde est sans doute :

$$\underset{1}{CHO}.\ C^6H^3(\underset{2}{SO^3H}).\ \underset{4}{Az} = \underset{4}{Az} - C^6H^3(\underset{2}{SO^3H})\underset{1}{CHO}$$

Remarque. — La demande de brevet allemand F. 9906 a été abandonnée depuis.

Manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées, par A. G. Green, A. Meyenberg et la Clayton aniline C° Ltd, à Manchester.

Objet du brevet. — 1° Production de l'hydroxylamine dérivée du dinitrostilbènedisulfonique du brevet anglais 5351 par réduction ménagée de ce composé ;

2° Production de l'acide diamidostilbènedisulfonique par réduction de l'hydroxylamine ou du dinitrostilbènedisulfonique en solution neutre ou alcaline ;

3° Production de matières colorantes jaunes et orangées de la série du stilbène en traitant l'hydroxylamine de la revendication 1

a) par les acides,
b) par des agents oxydants,
c) par l'action des alcalis,
d) par condensation avec des amines, phénols, ou leurs dérivés,
e) par condensation avec le paranitrotoluolsulfonique en présence d'alcalis caustiques.

Description. — Lorsque l'acide dinitrostilbènedisulfonique du brevet 5351 de 1897 (2) est réduit en solution neutre comme, par exemple, avec du zinc et du sel, on obtient une solution légèrement jaune contenant une substance nouvelle, probablement l'hydroxylamine.

$$(OH)HAz\langle C_6H_3(SO^3H) \rangle - CH = CH - \langle C_6H_3(SO^3H) \rangle - AzH(OH)$$

Cette solution devient rouge-violet par addition d'alcali et la solution alcaline donne, avec de l'acétate de plomb, un précipité bleu. La solution neutre donne, par addition d'acide, un précipité cristallin qui, chauffé avec des acides dilués, se transforme en un précipité brun foncé qui teint le coton non mordancé en orange.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 256.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 76 et *Berichte*, 30, p. 3100.

Exemple I. — 2375 parties de dinitrostilbènedisulfonate de soude sont dissous dans 800 parties d'eau; à cette solution refroidie à 15° C., on ajoute 16 à 17 parties de zinc en poudre (80 °/₀ zinc), suspendu dans une solution de 12 parties de chlorhydrate d'ammoniaque dans 200 parties d'eau, le mélange est agité jusqu'à ce que les cristaux du dérivé nitré aient disparu, on filtre et la solution peut être employée à préparer les matières colorantes.

Exemple II. — La solution d'hydroxylamine obtenue en réduisant 10 parties de dinitrostilbènedisulfonate de soude est étendue avec 500 parties d'eau et un courant d'air est insufflé dans la liqueur jusqu'à ce qu'un échantillon ne donne plus de coloration rouge avec un alcali. La matière colorante est précipitée par le sel, elle teint le coton en jaune. Sa formation peut être représentée par l'équation :

$$2\ AzH(OH).\ C^6H^3(SO^3H).\ CH = CH.\ C^6H^3(SO^3H)AzH(OH) + O^2 =$$

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^3(SO^3H).\ Az \underset{O}{\diagdown\!\diagup} Az.\ C^6H^3(SO^3H)CH \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ CH - C^6H^3(SO^3H).\ Az \underset{O}{\diagdown\!\diagup} Az.\ C^6H^3(SO^3H)CH \end{array} + 2H^2O$$

Exemple III. — La solution d'hydroxylamine obtenue par réduction de 10 parties de dinitrostilbènedisulfonate est mélangée avec 300 parties de soude caustique (à 30 °/₀ NaOH). Après un repos de plusieurs heures ou par un léger chauffage, la couleur rouge disparaît et il s'est formé un précipité orangé. On neutralise avec HCl et la matière colorante est filtrée et séchée. C'est une poudre orangée qui teint le coton non mordancé en rouge-orange. Sa solution dans l'acide sulfurique est bleue.

Perfectionnement dans la manufacture de matières colorantes, par Henri Raymond Vidal. — (Br. anglais 5916. — 10 mars 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Action du soufre et de soude caustique sur la matière colorante obtenue par fusion prolongée à haute température d'acide parasulfanilique avec du para-amidophénol suivant le brevet n° 5915 pour obtenir une matière colorante noire directe.

Description. — Dans le brevet 6913, du 16 mars 1897, on a décrit une couleur noire obtenue en chauffant avec du soufre le produit de condensation de l'acide p-sulfanilique avec le para-amidophénol.

Ce produit de condensation est un colorant bleu qui se trouve décrit dans le brevet 6694 [1], du 13 mars 1897.

Dans le brevet 5915 se trouve décrite une matière colorante obtenue par chauffage prolongé d'un mélange d'acide p-sulfanilique et de p-amidophénol. Cette matière colorante se trouve convertie par fusion avec de la soude et du soufre en un noir teignant en nuances solides à la lumière et au savon.

Exemple. — 28 kilogrammes de la matière colorante bleu-noir dérivée de l'acide p-sulfanilique et du p-amidophénol, 25 kilogrammes de soude caustique à 33 °/₀, sont chauffés au bain d'huile. Quand la température est montée à 170° C., on ajoute 6 kilogrammes de soufre et la température est maintenue jusqu'à ce que la masse soit solide, on refroidit et pulvérise, elle teint le coton sur bain de sulfure de sodium et de sel en un noir qui devient plus intense après un passage en bichromate.

Méthode pour la production sur fibre des laques de tannin-antimoine et de chrome des colorants quinone-imides, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. anglais 6056. — 11 mars 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Impression de mélanges de dérivés nitrosés d'amines ou de phénols avec des mordants appropriés de tannin-antimoine ou de chrome sur les tissus préparés en phénols ou en mélangés de phénols et d'amines.

Description. — Les nuances ainsi obtenues sont plus belles que celles obtenues avec les colorants eux-mêmes. Dans la formation de ces colorants en substance, on emploie de l'acide acétique, mais pour la production sur fibre, il vaut mieux employer un acide faible, non volatil tel que l'acide borique, qui n'attaque pas la fibre ou bien des acides organiques non volatils.

Exemple I. — Bleu sur tissus préparés en β-naphtol.

Imprimer avec :

Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sec	20	grammes
(Ou chlorure double de zinc et de nitrosodiéthylaniline) . . .	25	»
Acide acétique	100	»
Acide tartrique	50	»
Solution de tannin 1 : 1	60	»
Épaississant	400	»
Étendre avec de l'eau à	1000	grammes

On vaporise pendant 3 minutes.

Exemple II. — Bleu sur tissus non préparés.

Résorcine	11	grammes
Chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline	19	»
Acide acétique	100	»
Acide tartrique	20	»
Tannin, solution 1 : 1.	60	»
Épaississant	400	»
Étendre à	1000	grammes

(1) Par suite d'une omission involontaire, ces deux brevets n°s 6913 et 6694 n'ont pas paru dans le *Moniteur*. Nous les donnons un peu plus loin, voir p. 95.

Préparation d'un nouvel acide naphtaline sulfonique et de colorants qui en dérivent, par IVAN LEVINSTEIN et RICHARD HERZ, à Manchester. — (Br. anglais 12118. — 28 mai 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'un acide acétylamidonaphtolsulfonique γ par acétylation de l'acide γ, puis combinaison de cet acide acétylé avec des dérivés diazo ou tétrazoïques ;

2° Préparation de colorants disazoïques directs en combinant, par exemple, la paranitraniline diazotée avec l'acide γ acétylé, réduisant le groupe nitré, rediazotant le produit et le combinant à des amines ou des phénols, etc. ;

3° Préparation de colorants disazoïques en saponifiant les colorants acétylés précédents avec de la soude diluée.

Description. — L'acide amidonaphtolsulfonique γ est très facilement acétylé au moyen d'acide acétique glacial et d'agents déshydratants (acétate de soude anhydre). Cet acide acétylé peut servir à la production de matières colorantes, d'après la méthode suivante : Le nouvel acide est combiné en solution alcaline ou en présence d'acétate de soude avec le dérivé diazoïque de la p-nitraniline, le groupe nitré est ensuite réduit, puis le colorant diazoté de nouveau et combiné aux amines ou aux phénols. Le type général est représenté par :

$$R_1 \left\langle \begin{array}{l} Az = Az - R_2 \\ Az = Az - C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzH.\ COCH^3 \\ SO^3H \end{array} \right. \end{array} \right.$$

R_1 et R_2 représentent des noyaux benzéniques ou naphtaléniques. Dans cette molécule, le groupe acétyle peut être saponifié par les alcalis caustiques et on obtient :

$$R_1 \left\langle \begin{array}{l} Az = Az - R_2 \\ Az = Az - C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \\ SO^3H \end{array} \right. \end{array} \right.$$

qui sont des matières colorantes plus intenses et dont les nuances sont plus foncées. (A quoi servait alors l'introduction du groupe $COCH^3$, si on le saponifie ensuite ?)

Exemple. — 25 kilogrammes d'acide amido-naphtolsulfonique γ (2. 8. 6) sont mélangés avec même poids d'acétate de soude et environ 3 fois autant d'acide acétique glacial et on fait bouillir jusqu'à ce qu'un échantillon ne soit plus diazotable, on distille ensuite l'excès d'acide acétique et le résidu est dissous dans l'eau, la solution peut être employée directement après qu'on l'a titrée avec du diazobenzène. L'acétyl-γ-acide peut être séparé par évaporation ou bien par précipitation par de l'acide chlorhydrique.

Production de matières colorantes pour coton, par FARBENFABRIKEN BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 5257. — 3 mars 1898. — 4 février 1899.)

Objet du brevet. — Combinaison de 1 molécule du tétrazoïque du diamidodibenzyledisulfonique avec 2 molécules de nitrométadiamine.

Description. — L'acide diamidodibenzyledisulfonique qui a été décrit dans les *Berichte* XXX, p. 3099 (1), peut être tétrazoté et combiné à une nitrométadiamine comme la nitrophénylènediamine (*Berichte* VII, p. 1259) ou la nitrométatoluylènediamine (*Berichte* VIII, p. 1211 et III, p. 219).

L'acide diamidodibenzyledisulfonique combiné à la nitrométaphénylènediamine donne un jaune solide et brillant.

Remarque. — La formule de l'acide diamidodibenzyle disulfonique qui est donnée dans ce brevet ainsi que celle donnée dans le brevet français (Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 212, brevet n° 275530) et allemand correspondant est erronée, quant à la position des groupes sulfoniques, qui sont en méta par rapport aux groupes amides et non en ortho, comme l'indiquent ces brevets.

Manufacture et production d'azo et d'azoxy aldéhydes et de matières colorantes qui en dérivent, par A. G. GREEN, A. R. WAHL et la CLAYTON ANILIN C° LTD, à Manchester. — (Br. anglais 6760. — 19 mars 1898. — 11 février 1899.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'azo et d'azoxy aldéhydes de la série du benzène et du stilbène ou d'un mélange des deux

a) Par hydrolyse des matières colorantes revendiquées dans le brevet anglais, n° 12922, du 11 juin 1896 (Voir *Moniteur scientifique*, 1897, brevets, p. 155).

b) En chauffant l'acide paranitrotoluolsulfonique avec des solutions d'alcalis caustiques étendus ou d'alcalis carbonatés ;

2° Préparation d'azo et d'azoxybenzaldéhydes sulfoniques,

a) Par oxydation de l'acide diamidostilbènedisulfonique avec du permanganate de potasse à froid,

b) Par réduction alcaline de l'acide paranitrobenzaldéhyde-ortho sulfonique ;

3° Manufacture de matières colorantes vertes du triphénylméthane solides aux alcalis par condensation des aldéhydes décrites dans les revendications précédentes ou de celles du brevet 1431 de 1898 (2), avec des amines secondaires ou tertiaires ou leurs acides sulfoniques.

Description. — Dans le brevet anglais 12922, du 11 juin 1896 (*Moniteur scientifique loc. cit.*), les auteurs ont décrit une nouvelle série de matières colorantes obtenues par condensation de l'acide paranitrotoluolsulfonique avec des déhydrothio dérivés en présence d'alcalis caustiques. Il a été trouvé depuis que si ces matières colorantes sont soumises à l'action hydrolytique d'acides minéraux dilués ou par traitement à l'acide nitreux, il y a décomposition en déhydrothio dérivé ou son diazoïque et en nouvelles matières colorantes qui, quoique teignant en nuance à peu près semblable à celles dont on est parti, en diffèrent par leurs propriétés. Ces matières colorantes possèdent notamment les carac-

(1) Voir aussi *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 76.
(2) Voir plus haut.

tères d'aldéhydes aromatiques et une étude plus approfondie a montré qu'elles se composent d'un mélange :

a) D'aldéhydes colorées de la série du stilbène (azo ou azoxy),

b) D'aldéhydes incolores ou faiblement colorées (azo ou azoxy) de la série du benzène.

Les premières sont des produits fortement colorés, teignant le coton en nuances allant du jaune à l'orangé, susceptibles d'être développées sur fibre avec de la phénylhydrazine en nuances rouge-brique. Les secondes aldéhydes qui se composent principalement d'acide azoxybenzaldéhydesulfonique

$OHC\langle\quad\rangle Az - Az\langle\quad\rangle CHO$ (les deux Az reliés par O ; SO^3H sous chaque noyau) et d'acide azobenzaldéhyde sulfonique $CHO\langle\quad\rangle Az = Az\langle\quad\rangle CHO$ (SO^3H sous chaque noyau)

n'ont pas d'affinité pour le coton.

La séparation de ces deux séries d'aldéhydes est très difficile, mais peut être effectuée par précipitation fractionnée au moyen de sel et recristallisation dans l'alcool.

Les auteurs ont trouvé, de plus, que l'intermédiaire des déhydrothiodérivés n'était pas nécessaire et qu'on obtenait un mélange semblable d'aldéhydes par l'action directe d'alcalis caustiques dilués sur l'acide paranitrotoluolsulfonique à basse température.

Le même résultat est aussi atteint, et cela d'une manière plus avantageuse, en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide paranitrotoluolsulfonique avec des carbonates alcalins, de soude ou de potasse, et même en chauffant l'acide paranitrotoluolsulfonique avec de l'eau sous pression à 140-160° C.

La formation de composés contenant des groupes aldéhydiques par condensation alcaline du paranitrotoluolsulfonique est un fait inattendu et pas observé jusqu'ici, les produits de transformation ayant toujours été considérés comme des dérivés du stilbène et du dibenzyle.

Les aldéhydes ainsi obtenues, ou bien celles obtenues d'après le brevet 1431 de 1898, peuvent être condensées avec les amines secondaires et tertiaires en leucodérivés de colorants du triphénylméthane. On peut, pour cela, employer le mélange des aldéhydes tel qu'il est obtenu par condensation alcaline du paranitrotoluolsulfonique ou bien on peut les séparer.

La méthode adoptée pour effectuer ces condensations en dérivés du triphénylméthane est la suivante : La solution neutre de l'aldéhyde à laquelle on a ajouté de l'acétate de sodium est titrée au moyen d'une solution normale de chlorhydrate de phénylhydrazine en employant comme indicateur une solution de paranitrobenzaldéhydesulfonique.

La condensation est ensuite effectuée en employant 2 molécules d'amine secondaire ou tertiaire pour un volume de la solution d'aldéhydes correspondant à 1 molécule de phénylhydrazine. Quand la condensation est terminée, le leucodérivé est précipité par le sel, redissous dans l'eau et oxydé avec 1 molécule de PbO^2 pour chaque molécule de phénylhydrazine qu'il a fallu employer dans la titration de l'aldéhyde.

Exemple I. — 10 parties de la matière colorante obtenue en condensant l'acide paranitrotoluolsulfonique avec l'acide déhydrothioparatoluidinesulfonique, suivant l'exemple I du brevet 12922, de 1896, sont dissous dans 200 parties d'eau, la solution refroidie à 40° C. et acidifiée avec 10 parties (en volume) d'acide chlorhydrique à 33 °/₀ puis 10 parties (en volume) de nitrite de soude (à 6,9 °/₀ $NaAzO^2$) sont ajoutés lentement, le précipité rouge-brun, pâteux devient fluide et se transforme en un précipité jaune clair de diazodéhydrothiotoluidinesulfonique. On chauffe à 80° C. et filtre, le liquide est neutralisé et la matière colorante-aldéhyde est précipitée par du sel. Par un traitement avec une solution de sel à 10 °/₀ ou par de l'alcool dilué, ce produit peut être séparé en l'aldéhyde incolore et l'aldéhyde matière colorante.

Exemple II. — 100 kilogrammes de paranitrotoluolsulfonate de soude sont dissous dans 500 litres d'eau, on y ajoute 10 kilogrammes de carbonate de soude anhydre et la solution est chauffée à ébullition pendant 18 à 24 heures. Elle se colore en jaune sans passer par la coloration rouge caractéristique que l'on observe lors du traitement du paranitrotoluolsulfonique par les alcalis caustiques. La réaction est suivie par titration avec la phénylhydrazine et l'opération est interrompue dès que le maximum d'aldéhyde est obtenu, car, passé ce point, la quantité d'aldéhyde diminue sans doute par suite de la formation de dérivés amidés par auto-réduction. La solution est neutralisée avec un acide, puis versée dans 3 000 litres d'une solution de sel à 10 °/₀ ; dans ces conditions, la matière colorante aldéhyde reste insoluble tandis que l'aldéhyde non colorée passe en solution et peut être séparée par addition d'une plus grande quantité de sel à sa solution.

L'aldéhyde colorée se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violette, et teint le coton en jaune-orange. L'aldéhyde non colorée se dissout dans l'acide sulfurique en orangé et ne teint pas le coton. Ces deux produits peuvent servir, soit séparément, soit à l'état de mélange, à la préparation de colorants du triphénylméthane.

Exemple. III. — 35 kilogrammes du produit non coloré obtenu dans l'exemple précédent qui équivalent à 6 kilogrammes de phénylhydrazine sont dissous dans 500 litres d'eau et bouillis avec 50 kilogrammes de sel de sodium de l'éthylbenzylanilinesulfonique (à 75 °/₀) et 20 kilogrammes d'acide sulfurique pendant 12 à 14 heures. La leucobase est précipitée par le sel, sous forme de masse résineuse qui est séchée; 50 kilogrammes de ce produit sont dissous dans 5 000 litres d'eau, on ajoute 20 kilogrammes d'acide sulfurique et on oxyde avec 70 kilogrammes de peroxyde de plomb en pâte à 24 °/₀. La solution verte est neutralisée avec AzH^3, filtrée du sulfate de plomb, concentrée et la matière colorante est précipitée par du sel. C'est une masse bronzée qui teint la laine et la soie en vert solide aux alcalis.

Exemple IV. — 40 litres de la solution d'aldéhydes obtenue dans l'exemple II sont dilués avec

50 litres d'eau et neutralisés avec de l'acide sulfurique dilué. On ajoute 10 kilogrammes de sel de sodium de l'éthylbenzylanilinesulfonique (à 75 %) et 4 kilogrammes d'acide sulfurique concentré et on fait bouillir pendant 12 heures. La leucobase est précipitée par NaCl et séchée. 10 kilogrammes sont dissous dans 1 000 litres d'eau, on acidifie avec 5 kilogrammes d'acide sulfurique et on oxyde avec la quantité théorique de peroxyde de plomb.

La matière colorante teint la laine et la soie en vert solide aux alcalis.

De même les aldéhydes revendiquées dans le brevet 1431, de 1898, fournissent aussi des colorants du triphénylméthane.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Henri-Raymond Vidal, à Paris. — (Br, anglais 6694. — 13 mars 1897.)

Objet du brevet. — Faire réagir l'acide p-sulfanilique sur les o- m- et p-amidophénols, le 1.4 amidonaphtol ou la p-phénylènediamine, à haute température.

Exemple. — On chauffe un mélange de 17,3 kil. d'acide parasulfanilique et 11 kilogrammes de p-amidophénol dans un bain d'huile à 170-250° C. pendant 2 à 3 heures, jusqu'à ce que la masse soit solide, ce qui indique la fin de la réaction. La matière colorante teint le coton en bleu.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Henri-Raymond Vidal, à Paris. — (Br. anglais 6913. — 16 mars 1897.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et un alcali caustique du colorant obtenu par la réaction du p-amidophénol sur l'acide p-sulfanilique pour obtenir un colorant noir.

Exemple. — 28 kilogrammes du colorant du brevet brevet précédent,

25 kilogrammes de soude caustique à 33 %

sont chauffés dans une marmite en fer munie d'un agitateur, on ajoute 6 kilogrammes de soufre et on maintient la température à 170° jusqu'à ce que la masse soit solide, on la refroidit et la broie, elle teint le coton en noir.

Perfectionnements dans la préparation de colorants de la série des phtaléines, par la Société pour l'Industrie chimique, à Bâle. — (Br. anglais 18477. — 29 août 1898. — 15 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Condensation d'un alkyléther d'un dialkylrhodol avec l'aldéhyde formique.

Description. — Les matières colorantes dérivées des éthers des dialkylrhodols (formés par condensation des acides dialkyl-amido-oxybenzoylbenzoïques avec la résorcine) sont très sensibles à l'action des alcalis et, de plus, par vaporisage, leurs laques de zinc virent du rouge-jaune au bleu-violet. Quand ces matières colorantes sont traitées par l'aldéhyde formique, elles sont transformées en de nouveaux produits solides aux alcalis et dont les laques zinciques ne sont plus altérées au vaporisage.

Exemple. — On ajoute à une solution de 42 kilogrammes d'éther éthylique de diméhylrhodol dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé, un mélange de 16 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 % et 100 kilogrammes d'acide sulfurique ; la réaction est accusée par une élévation de température, on laisse reposer pendant quelques jours, puis on verse sur de la glace. Le sulfate du nouveau composé reste en solution et peut être séparé par NaCl.

On dissout ce sulfate dans 60 kilogrammes d'alcool et 70 kilogrammes d'eau, on y ajoute 70 kilogrammes d'HCl à 20° Bé. Après quelque temps, on ajoute une solution de sel, le chlorhydrate est précipité sous forme de pâte épaisse.

Il teint le coton tanné en rouge-jaunâtre, il n'a pu être obtenu sous forme cristalline.

Préparation de diamido oxydiphényle et de bases du même genre, par Leopold Cassella et C°, à Francfort s/Mein. — (Br. anglais 25136. — 29 octobre 1897. — 15 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Production de bases oxydiamidodiphényle par réduction d'acétylparaoxyazobenzène en solution acide.

Description. — Il est bien connu que l'oxyazobenzène réduit en solution acide est presque complètement scindé en aniline et p-amidophénol. D'après les travaux de Jacobson (1), il est connu aussi que les éthers alcooliques de l'oxyazobenzol sont transformés en semidines dans les mêmes conditions.

On a trouvé maintenant que les éthers acides de l'oxyazobenzol se comportent d'une façon complètement différente, c'est ainsi que l'acétyloxyazobenzol donne une base isomérique de l'oxyhydrazobenzène qui, d'après ses réactions, doit être un oxydiamidodiphényle

$$\begin{array}{l} OH - C^6H^3 - AzH^2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C^6H^4 - AzH^2 \end{array}$$

Exemple. — 10 grammes d'acétyle-oxyazobenzène (Wallach et Kiepenheuer, *Berichte*, 14 p. 2617) sont finement pulvérisés puis introduits dans 60 centimètres cubes d'une solution contenant 40 grammes de chlorure d'étain dissous dans 100 centimètres cubes d'HCl à 38 %, la température ne doit pas dépasser 40° C. Après environ un jour de repos, il s'est déposé des sels doubles d'étain et d'oxydiamidodiphényle et de benzidine en petite quantité. Ce sel est pressé, dissous dans l'eau et l'étain précipité par H^2S, on filtre, concentre dans un courant d'acide carbonique, puis on précipite la benzidine en ajoutant de l'acide sulfurique dilué. Dans la liqueur filtrée, l'oxydiamidodiphényle est précipité par le carbonate de soude. La base peut être purifiée par cristallisation dans l'eau ou la benzine, elle fond à 148° C., la solution alcaline s'oxyde à l'air, elle semble avoir pour constitution :

AzH²
OH
— AzH²

(1) *Berichte* 25, p. 992, 26, p. 681, 688, 699. *Annalen* 287, p. 97.

Préparation d'ortho-toluolsulfochlorure, par Dr Fritz Hauff, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. anglais 11078. — 14 mai 1898. — 23 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'ortho-toluolsulfochlorure par l'action du chlore sur les sels de l'acide toluolorthosulfonique en présence de phosphore et d'un dissolvant approprié, par exemple, le sulfure de carbone.

Description. — L'idée est de produire le pentachlorure de phosphore à l'état naissant par l'action de Cl sur Ph au sein du liquide. Le phosphore sert, en quelque sorte, de véhicule de chlore.

Préparation de matières colorantes dérivées de la pyridine, par Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais, n° 4545. — 23 février 1898. — 7 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Manufacture de colorants basiques par diazotation du composé amidé obtenu en réduisant le produit de condensation de la pyridine et du chlorure de nitrobenzyle et combinaison du diazoïque avec les amines, phénols, etc.

Description. — La pyridine est combinée d'abord avec le chlorure de nitrobenzyle, puis le dérivé nitré ainsi obtenu est réduit à l'état d'amidobenzylpyridine. Ce composé amidé peut ensuite être diazoté et combiné avec des amines ou des phénols pour donner des matières colorantes.

Exemple. — 1 kilogramme de chlorhydrate de p-amidobenzylpyridine sous forme de sel double de zinc est dissous dans 20 litres d'eau froide et diazoté par addition de 1 kilogramme d'HCl et 0,32 kil. de nitrite de soude ; 0,55 kil. de p-xylidine dissous dans de l'acide chlorhydrique est ajouté à la solution diazoïque et la matière colorante est précipitée par addition d'acétate de soude. Les colorants dérivés des amidobenzylpyridines teignent le coton mordancé au tannin ou les tissus mi-laine sur bain acide.

Manufacture de colorants polyazoïques bruns, par la Maison ci-devant Sandoz, à Bâle. — (Br. anglais, n° 5746. — 9 mars 1898. — 7 janvier 1899.)

Objet du brevet. — 1° Combinaison de 1 molécule du colorant azoïque β_1-azo-α_4 naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique métaphénylène ou métatoluylènediamine (couleur A), avec 1 molécule d'un diazoïque et combinaison du disazoïque ainsi obtenu avec 1 molécule du produit intermédiaire résultant de la combinaison de 1 molécule de tétrazodiphényle ou ditolyle avec 1 molécule d'acide salicylique ou orthocrésotinique.

2° Combinaison de 1 molécule du colorant azoïque A avec 1 molécule du produit intermédiaire résultant de la combinaison de 1 molécule de tétrazodiphényle avec 1 molécule d'acide salicylique et finalement faisant réagir sur ce trisazoïque 1 molécule d'un dérivé disazoïque.

Description. — Dans le brevet français, n° 243735, du 18 décembre 1894, on a décrit des matières colorantes obtenues en combinant des dérivés di et tétrazoïques avec des composés azoïques des acides diazonaphtolsulfoniques et des métadiamines.

Il est mentionné également dans ce brevet qu'une molécule de ces composés monoazoïque a la propriété de se combiner avec un dérivé diazoïque, le nouveau groupe diazoïque se fixant dans le radical de la métadiamine.

Il a été constaté, maintenant, que 1 molécule de ces composés monoazoïques, et spécialement de ceux résultant de l'action de l'acide G diazoté sur la métaphénylènediamine et possédant la constitution :

$$C^{10}H^4\begin{cases}Az = Az - \text{métadiamine}\\ -OH \\ (SO^3H)^2\end{cases} \qquad \text{(colorant A)}$$

peuvent se combiner avec 2 molécules d'un même diazoïque ou avec 1 molécule de deux diazoïques différents.

Exemple I. — 34,1 kil. du sel acide de sodium de l'acide G $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique sont diazotés, le diazoïque mis en suspension dans 500 litres d'eau et combiné avec une solution de 12,2 kil. de métatoluylène diamine dans 400 litres d'eau. Ceci constitue le colorant A, il se précipite à l'état de flocons brun. Ce monoazoïque est dissous dans l'eau par addition de 4 kilogrammes de soude caustique et 48 kilogrammes de carbonate. On refroidit à 0°, puis on y ajoute lentement 23,4 kil, d'acide diazonaphtionique en suspension dans 500 litres d'eau, la couleur passe du jaune-brun au rouge-brun. La combinaison étant terminée, le colorant disazoïque est mélangé avec le produit intermédiaire formé par le tétrazoïque de 18,4 kil. de benzidine combinés avec 15 kilogrammes d'acide salicylique dans 700 litres d'eau et 4 kilogrammes de soude caustique + 30 kilogrammes de carbonate. Après 12 heures, on chauffe à 40° C. pendant 6 heures et on fait bouillir. La matière colorante est précipitée par NaCl. Elle teint le coton non mordancé en brun foncé solide à la lumière et au savon.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

POUDRES ET MATIERES EXPLOSIVES

Nouveaux explosifs à base de nitrate d'ammoniaque et de substances hydrocarbonées. « Castroper Sicherheitssprengstoff Actien Gesellschaft », à Dortmund. — (Br. allemand 99450 du 4 septembre 1895.)

Pour déterminer à coup sûr l'explosion des explosifs de sûreté préparés par la raison sociale titulaire du présent brevet, il est avantageux d'ajouter à la composition nitrate d'ammonium et hydrocarbure, une petite proportion de bioxyde de manganèse.

Exemple. — Un explosif très puissant, dont l'explosion est cependant facile à déterminer par une amorce n° 1 s'obtient avec :

Salpêtre ammoniacal (nitrate d'ammonium)	90 parties
Anthracène	7 »
Bioxyde de manganèse	3 »

Procédé de préparation de poudres à tirer et de poudres brisantes stables. Stanislas Johann von Romocki, à Berlin. — (Br. 99875 du 12 août 1896.)

On obtient des poudres brûlant avec peu de fumée, bien homogènes, en mélangeant, suivant les procédés usuels, un hydrocarbure nitré avec un hydrate de carbone nitré, par exemple la binitrobenzine avec le nitrosucre, etc. Les deux produits sont dissous dans un solvant commun et reprécipités simultanément.

Explosifs à base d'oxygène liquide. « Gesellschaft fur Lindès-Eismaschinen », à Wiesbaden. — (Br. allemand 100146 du 14 août 1897.)

Les nouveaux explosifs sont formés de substances combustibles, charbon, soufre, et d'oxygène liquide. Les cartouches employées doivent être faites de matériaux mauvais conducteurs de la chaleur. L'oxygène liquide se volatilise et se diffuse au bout d'un temps plus ou moins long ; aussi convient-il de ne préparer l'explosif que sur place et au moment même de l'emploi. Les dangers résultant du transport et des manipulations se trouvent ainsi écartés. L'explosif enflammé par un corps en ignition brûle tranquillement ; sous l'effet d'un détonateur convenable, il produit des effets brisants extrêmement puissants.

CUIRS. — PEAUX ET TANNERIE

Procédé pour gonfler, chauler et tanner rapidement les peaux et pelleteries. Georges de Ceyter, à Mouscron (Belgique). — (Br. allemand, n° 98342 du 22 décembre 1896.)

La pénétration des réactifs dans les peaux traitées est activée par des séries de compression auxquelles sont soumises les pièces entre des cylindres mus mécaniquement. L'appareil se compose d'un certain nombre de paires de cylindres contenus dans une auge où circulent en sens inverse des peaux les liqueurs ou extraits employés au traitement.

Procédé de teinture des poils, cheveux, etc., au moyen de la p. diamido-diphénylamine. Addition au brevet n° 92006. Ernst Erdmann, à Halle s/S. — (Br. allemand 98431 du 20 juillet 1897.)

La p. diamidodiphénylamine (1) donne par oxydation sur les cheveux ou pelleteries des nuances grises. Celles-ci virent au noir par un traitement approprié. On mordance les peaux au bichromate et crème de tartre, passe en bain de sulfate de diamidodiphénylamine additionné d'acétate de sodium et d'eau oxygénée.

Procédé de tannage continu en tambours. Addition au brevet, n° 92364. Herm. Schmidt et Jules Landini, à Hambourg. — (Br. allemand, n° 99030 du 1er mars 1896.)

Modification au procédé du brevet n° 92364 consistant à traiter les peaux gonflées, chaulées, en un mot apprêtées pour le tannage proprement dit, par des extraits tanniques de plus en plus riches. L'opération se fait dans un tambour tournant et les liqueurs tanniques de diverses concentrations sont employées méthodiquement, d'une opération à l'autre, en servant à chaque fois pour le bain d'un numéro d'ordre plus bas. La liqueur ayant servi au premier bain étant éliminée comme épuisée, on commencera l'opération avec la liqueur n° 2 de la série précédente. On emploiera ensuite comme second bain le bain 3 de l'opération précédente et ainsi de suite. Le dernier bain est monté d'extrait neuf.

Appareil s'adaptant au tambour de tannage pour enrichir automatiquement l'extrait. Charles Michel, à Paris. — (Br. allemadd 99041 du 1er août 1897.)

A la périphérie du tambour où se tannent les peaux sont adaptés plusieurs récipients remplis d'extraits tanniques concentrés. Ces récipients communiquent par des soupapes avec le tambour. La tige de ces soupapes vient saillir à l'extérieur de l'appareil et durant la révolution du tambour vient buter contre une came fixe, réglable, qui provoque l'ouverture momentanée de la soupape, ramenée par un ressort.

A chaque révolution, un petit volume d'extrait riche pénètre automatiquement dans l'appareil.

(1) Beilstein : *Chimie organique.* 2e édition, tome III, p. 1093.

Procédé de décoloration et de clarification des extraits tanniques. P. G. Sanford, à Londres. — (Br. anglais, n° 12450 du 20 mai 1897.)

L'agent employé pour décolorer et clarifier les extraits tanniques est l'albumine ayant subi la préparation décrite dans un précédent brevet du même auteur (br. anglais 12449 du 20 mai 1897) consistant à conserver les liqueurs albumineuses d'origine végétale ou animale au moyen de fluorures solubles. (Voir notre précédente revue des brevets, 1898, p. 159).

Après avoir exactement neutralisé l'extrait par de la soude caustique ou par du borax, on ajoute l'albumine en solution et l'on provoque la coagulation (?) de cet agent par addition d'un acide organique. L'extrait purifié est concentré par évaporation.

Procédé de teinture des cheveux et poils. Th. C. Stearns, à Jersey City, cédé à M. L. Kelloy, à New-York. — (Br. américain, n° 611870 du 4 octobre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Les bains employés pour teindre les cheveux ou poils consistent en solutions ammoniacales de métaux lourds. On passe ensuite en mordants appropriés. Le bain type cité consiste en une solution aqueuse de nitrate de nickel ammoniacal.

Procédé pour mégisser les peaux et pelleteries. Herm. Dannebaum, à Philadelphie (États-Unis d'Amérique). — (Br. américain 613898 du 8 novembre 1898.) (*ibid.*)

Les peaux ou pelleteries préparées suivant les méthodes habituelles sont passées au bain de bichromate additionné d'acide chlorhydrique et traitées par un bain d'acide nitreux, monté avec du nitrite de sodium et un acide minéral.

Tannage des peaux au moyen de la formaline. S. Millar et Ch. E. Miller, à Glasgow. — (Br. américain, n° 614057 du 8 novembre 1898.)

Les peaux préparées comme à l'ordinaire et soigneusement déchaulées et rincées sont immergées dans une solution au millième de formaline commerciale (aldéhyde formique — formol à 40 %). On achève le tannage avec les extraits et suivant les procédés usuels.

Procédé de tannage électrique. G. D. Burton, à Boston, cédé à l' « United States electrical Leather Process Company of Maine ». — (Br. américain 614929 du 29 novembre 1898.) (*ibid.*).

Les peaux ayant subi les préparations habituelles sont tannées et teintes dans les bains ordinaires auxquels on ajoute des sels qui en augmentent la conductibilité. Sous l'action du courant la pénétration du tannin dans le tissu animal est plus rapide et plus profonde. L'extrait du brevet que nous traduisons ne donne rien de plus que cet exposé général de l'idée, poursuivie par les nombreux promoteurs du tannage électrique qui, jusqu'ici, ne paraissent ni les uns ni les autres avoir réalisé une invention pratique.

Nouveau procédé de tannage. Fred. Eliska Burlingham, à Central Falls Rhode Island (États-Unis d'Amérique). — (Br. allemand 99341 du 7 juillet 1896.)

La matière tannante employée est constituée par les produits liquides de la distillation sèche de bois (méthylène, acétone, acide pyroligneux) additionnés de sel marin.

Procédé pour rendre les peaux conductrices pour le tannage électrique. Carl Luckow junior, à Cologne et Franz Jœrissen, à Aix. — (Br. allemand 99687 du 4 avril 1897.)

Afin de rendre les peaux conductrices de l'électricité, les auteurs

1° les tendent entre des cadres ou grillages constitués par un métal inattaquable ou peu attaquable par l'électrolyte ;

2° les enduisent par friction avec du graphite ;

3° provoquent un dépôt de métal électrolytique sur la couche de graphite obtenue suivant le § 2.

Procédé de préparation des peaux pour le tannage par l'emploi de la naphtaline. Les fils de J. P. Heinrich, à Schlettstadt (Alsace). — (Br. allemand 99710 du 3 mai 1895.)

Les premiers bains tanniques sont additionnés de naphtaline. Cette addition assouplit les peaux et rend la pénétration du tannin dans l'épaisseur du tissu animale plus homogène. Après ce bain préparatoire, les peaux peuvent sans inconvénients être immédiatement passées en bain de tannin concentré.

Procédé de tannage rapide. Adolfo Mario, à Turin (Italie). — (Br. allemand 100475 du 9 mai 1897.)

Le dispositif mécanique qui active le tannage consiste en un tambour disposé au-dessus du bain et sur lequel est fixée la peau en traitement par l'une de ses extrémités. A l'autre bout cette peau est chargée par des poids. Le tambour est animé d'un mouvement d'aller et de retour de façon à ce que la peau plonge dans le bain d'extrait et s'égoutte ensuite sur la surface cylindrique, replonge à nouveau et ainsi de suite.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Utilisation des drèches, débris de malt et de houblon des brasseries. H. Krausz et L. Vass, à Gyomroi-ut (Hongrie). — (Br. anglais, n° 12958 du 25 mai 1897.)

Les résidus de la coction du malt et du houblonnage sont exprimés et extraits à l'eau. L'extrait est amené à concentration convenable, additionné de levure et distillé après fermentation.

On peut aussi mélanger l'extrait à des moûts à fermenter ou déjà fermentés.

Procédé d'épuration d'eaux résiduelles. W. L. Lomax, à Bolton et T. Aspinall, à Farnworth, près Manchester. — (Br. anglais, n° 14058 du 9 juin 1897.)

L'eau à épurer est traitée par le gaz chlore (le brome ou l'iode), après qu'on y a délayé ou dissous de la chaux, de la magnésie, de la craie ou un autre précipitant approprié à la nature des impuretés.

Procédé d'épuration de liquides, en particulier de l'eau. R. E. Milligan, cédé à H. B. Anderson, New-York. — (Br. américain, n° 614617 du 22 novembre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

L'eau à épurer est additionnée d'acide sulfurique étendu, puis passée à travers une couche filtrante constituée par des plaques de substances électropositives à des degrés divers, l'une d'elles étant électro-négative par rapport à l'autre et par une matière de remplissage inerte.

Le brevet cite comme électrodes remplissant ces conditions du charbon de cornues et de l'aluminium.

Procédé de préparation d'une substance propre à épurer les eaux résiduelles de fabriques. J.J. Kanonnikow, privilège russe 527 du 21 janvier 1898 (*ibid.*).

La substance brevetée est une combinaison double d'oxyde de fer et de sulfate de sodium. On l'obtient en fondant le bisulfate résiduel de la fabrication de l'acide nitrique avec des cendres de pyrites dans la proportion de 1 partie 1/2 à 1 partie.

Cette fusion s'opère dans des marmites ouvertes, en fonte, disposées sous une hotte aspirant les gaz dégagés.

La réaction achevée, lorsque l'on n'observe plus de dégagement de gaz nitreux et de vapeur d'eau et qu'il se produit au contraire des traces d'acide sulfureux, on passe le produit dans un four à flamme où on le laisse jusqu'à ce que toute la masse ait pris une couleur verte claire.

On laisse refroidir, extrait à l'eau, concentre les liqueurs jusqu'à 36-37°Bé et obtient par refroidissement une cristallisation de sel de Glauber, ne contenant pas plus de 0,5 % d'oxyde de fer, facile à purifier par cristallisation.

La liqueur-mère évaporée à siccité, chauffée jusqu'à 120°, laisse une masse non hygroscopique, entièrement soluble dans l'eau chaude et contenant 28 % d'oxyde de fer. C'est ce produit que l'auteur emploie à la purification des eaux d'usines. Celles-ci sont d'abord additionnées de lait de chaux, puis traitées par le réactif ferrugineux. Les doses à employer varient naturellement avec la nature des eaux à traiter ; en général pour 2 parties de sel épurant, on emploiera 3 parties de chaux.

Procédé pour extraire la graisse du suint ou d'autres corps gras des eaux résiduelles des laveries de laine, savonneries, etc. E. Bial, à Bruxelles. — (Br. allemand 99953 du 18 août 1897.)

Lorsqu'on ajoute un acide aux eaux résiduelles contenant des savons et des corps gras en suspension, on obtient un magma chargé d'ailleurs d'impuretés mécaniques dont il est difficile de tirer un parti directement. Notre procédé d'épuration consiste à ajouter ce magma à un excès de graisse de laine, d'une autre graisse ou huile et à chauffer le tout pendant quelque temps. L'eau émulsionnée dans le produit résiduel s'évapore, et les matières en suspension se déposent et peuvent être facilement éliminées par un filtrage.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de préparation d'un engrais artificiel. J. Kovaes, à Budapest. — (Br. anglais, n° 13811 du 4 juin 1897)

On obtient un engrais qui se réduit en poudrette sèche en attaquant un phosphate pulvérisé, phosphate minéral, poudre ou cendre d'os ou une autre substance phosphatée par l'acide sulfurique, en présence d'une matière absorbante, telle que sciure de bois, tourbe pulvérisée, terre d'infusoires, tan épuisé, séché et pulvérisé.

La dose d'acide sulfurique doit être suffisante pour déplacer en totalité l'acide phosphorique du phosphate et laisser encore un peu d'acide sulfurique en excès. On peut aussi mélanger avec une des substances absorbantes précipitées ou avec un mélange de telles substances du superphosphate préparé par les méthodes habituelles.

SUBSTANCES ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation d'aldéhydes en partant des alcools. J. B. Cohen, à Leeds (Angleterre). — (Br. anglais, n° 13214 du 28 mai 1897.)

Les aldéhydes aromatiques s'obtiennent en faisant agir sur les alcools correspondants du tétroxyde d'azote (acide hypo-azotique). On prépare ainsi en partant de l'alcool benzylique ou de ses produits de substitution, l'aldéhyde benzoïque, ses dérivés chlorés, nitrés ou hydroxylés.

Nouveaux dérivés de la phénétidine. F. Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. anglais, n° 14375 du 14 juin 1897.)

On ajoute doucement la phénétidine ou son sulfate à de l'acide sulfurique concentré ou légèrement fumant et porte la masse entre 100 et 120°C. jusqu'à ce qu'elle se concrète par cristallisation de l'acide phénétidine sulfonique formé. On purifie celui-ci en le transformant en sel et le reprécipitant par un acide. Les sels de cet acide s'obtiennent soit par neutralisation directe soit par double décomposition.

En chauffant au réfrigérant à reflux le phénétidinesulfonate de sodium (ou d'une autre base) avec de l'anhydride acétique, on obtient un acétylphénétidinesulfonate. On purifie ce sel par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Acides sulfoconjugués dérivés du guayacol et de la créosote. F. Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. anglais, n° 14376 du 14 juin 1897.)

On obtient en attaquant le guayacol par l'acide sulfurique concentré deux acides sulfoniques différents suivant que l'on opère à 70-80°C. ou entre 150 et 160°.

Les sels de ces acides sont aisément solubles dans l'eau (comme les acides libres d'ailleurs). Ils n'ont aucune odeur, très peu de goût et n'exercent aucune action caustique sur les muqueuses.

Les mêmes conditions de sulfoconjugaison appliquées à la créosote donnent également des acides ou

mélanges d'acides différents dont les sels jouissent de propriétés très voisines de celles des acides guayacolsulfoniques. Les uns et les autres sont utilisables en médecine.

Nouvelles préparations ferrugineuses pour l'usage interne. E. Dolle, à Brême. — (Br. anglais, n° 15178 du 24 juin 1897.)

En précipitant une solution de pyrophosphate de sodium par du chlorure ferrique, on obtient une préparation dite « lait de fer » que l'on débarrasse du chlorure de sodium formé par la double décomposition par des lavages au moyen d'alcool étendu. Ce nouveau ferrugineux est destiné à être pris en suspension dans un véhicule convenable, sirop ou autre, et à être solubilisé seulement dans l'estomac par absorption aussitôt avant ou après d'une préparation acidulée, à base d'acide citrique ou tartrique, aromatisée.

Procédé de traitement des capsules de gélatine. C. R. Valentine, à Whitcliffe, Lee-Keut. — (Br. anglais 16805 du 15 juillet 1897.)

Pour rendre inaltérable dans l'air humide l'enveloppe de gélatine des capsules médicamenteuses ou alimentaires, on les traite, avant ou après remplissage, par une solution d'alun.

Procédé de préparation de pipéridylecarbonate de pipéridine. Ph. Schidrowitz et Otto Rosenheim, cédé à Joseph Turner et C° Limited, à Queensberry (Angleterre). — (Br. américain, n° 614991 du 29 novembre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Le nouveau dérivé de la pipéridine s'obtient en traitant une solution de pipéridine dans un solvant neutre, de préférence dans l'acétone, par un courant de gaz carbonique.

C'est un corps blanc, cristallin, de la formule :

$$CO\begin{cases} Az.\ C^5H^{10} \\ OH.\ AzH.\ C^5H^{10} \end{cases}$$

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, les alcools méthylique et amylique, dans le chloroforme. Il fond à 79-80°C.

Procédé de préparation de sels de pipéridine, par les mêmes. — (Br. américain, n° 615051 du 29 novembre 1898.) (*ibid.*).

Le brevet est accordé peur la préparation de sels d'acides organiques dicarboxylés de la pipéridine. Il s'agit spécialement du tartrate de pipéridine $C^5H^{11}AzC^4H^6O^6$, en tables prismatiques fondant à 136-137°C.

Nouvelles préparations à base de nucléïne. J. Carnrick, à New-York. — (Br. anglais, n° 17610 du 27 juillet 1897.)

Pour extraire les substances actives des organes animaux comme la thyréoïde, le thymus, cerveau, la moelle d'os, le pancréas, etc., on nettoie ces organes aussitôt la bête abattue et en sépare aussi bien que possible les tissus musculaires et la graisse. On sèche à une température qui ne dépasse pas 130°F. (55°C) et réduit la matière sèche en poudre grossière. Cette poudre est extraite par l'éther qui en enlève les matières grasses, et séchée à nouveau. On pulvérise alors en fine farine qu'on passe au tamis et que l'on traite par une solution éthérée de benzoïne. Le résidu d'évaporation de l'éther contient les substances actives des nucléïnes. On le mélange à du sucre de lait et le met en tablettes, etc. Ces préparations sont utiles dans les cas de faiblesse générale, anémie, neurasthénie, etc., etc.

Préparation de combinaisons argentiques des protéïnes. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais, n° 18478 du 9 août 1897.)

Les précipités obtenus en traitant des solutions albumineuses — albumine d'œufs, du sérum, albumine végétale, peptones ou analogues — se dissolvent lorsqu'on les met en contact avec des solutions d'albumoses. On sépare les nouvelles combinaisons solubles soit par précipitation par l'alcool soit par évaporation.

Au lieu de sels d'argent on peut employer pour ces préparations de l'oxyde d'argent ; au lieu des protéïnes elles-mêmes on peut opérer avec leurs dérivés, comme par exemple leurs combinaisons méthyléniques.

Les produits obtenus jouissent de propriétés antiseptiques et peuvent être utilisés en médeeine.

Procédé de préparation de xanthines alcoylées au moyen de l'acide 3-7 diméthylurique. C. F. Bœhringer et fils à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 99122 du 15 août 1897.)

On a fait voir, dans les brevets n°s 86562 et 90158, que, seules, les xanthines alcoylées contenant deux groupes alcoylés dans le noyau alloxane et répondant au schéma général (¹) :

```
(1)  R₁. Az — CO (6)
        /       |
(2)   OC  (5)   C — AzH (7)
        \       ||       > CO (8)
(3)  R₂. Az — C — AzH (9)
               (4)
```

peuvent être transformées par les chlorures de phosphore en dérivés halogénés de xanthines alcoylées et réduite ensuite en xanthines correspondantes.

Nous avons reconnu depuis que l'acide (3-7) diméthylurique ou acide δ-diméthylurique [2] bien que ne remplissant pas les conditions de structure précitées, se transforme facilement et nettement par un traitement approprié au moyen de l'oxychlorure de phosphore, en la chlorxanthine correspondante, c'est-à-dire la chlorthéobromine :

(1) D'après la nomenclature proposée par E. Fischer, voir *Berichte d. d. Chem. G.* 30, p. 557.
(2) *Berichte, ibid.*, p. 554.

```
HAz — CO
 /     |
OC     C — Az. CH³
 \     ||      \
H³C. Az — C — Az/ CCl
```

D'après cela il est indifférent, pour la préparation des xanthines au moyen des acides uriques alcoylés, que les atomes d'azote (1) et (3) du noyau alloxane de la molécule urique soient alcoylés ou non. Ce qui est caractéristique toutefois pour cette réaction c'est qu'elle n'a lieu que si l'on emploie l'oxychlorure de phosphore isolément. En effet, si l'on se place dans les conditions indiquées dans le brevet n° 86562 c'est-à dire qu'on emploie comme chlorurant un mélange de pentachlorure et d'oxychlorure de phosphore, il ne se forme point de dérivé de la xanthine et l'élément halogène se fixe exclusivement dans le noyau alloxane de la molécule de la purine en donnant naissance à de la (3-7) diméthyl (2-8) dioxy (6) chlorpurine.

La chlorthéobromine peut être facilement transformée en produits plus halogénés ou réduite en théobromine.

Procédé de préparation de xanthines alcoylées au moyen d'acides mono-alcoyluriques. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand 99123 du 17 août 1897).

Le brevet n° 99122 (précédent) décrit un procédé permettant de passer de l'acide (3-7) diméthylurique à la chlorthéobromine. On a constaté que ce même procédé, appliqué aux acides mono-alcoyluriques, dont l'atome d'azote (9) n'est pas alcoylé, permet de tranformer ces acides en chlorxanthines correspondantes, réaction qu'on n'avait pas pu réaliser jusqu'ici. Ainsi l'acide (3) méthylurique (α-monométhylurique) se métamorphose nettement, par traitement à l'oxychlorure de phosphore en (3) méthylchlorxanthine :

```
HAz — CO
 /     |
OC     C — AzH
 \     ||     \
CH³. Az — C — Az// CCl
```

De même l'acide (7) méthylurique (¹) fournit la (7) méthylchlorxanthine ou chlor-hétéroxanthine :

```
HAz — CO
 /     |
OC     C — Az. CH³
 \     ||       \
HAz — C — Az// CCl
```

Les méthylchlorxanthines ainsi obtenues peuvent être facilement transformées en produits plus alcoylés. Au lieu de groupes méthyle on peut y fixer, par les procédés connus, d'autres restes alcooliques.

Les dérivés halogénés des xanthines mono-di-ou trialcoylées obtenus par la méthode ci-dessus se métamorphosent sans peine, sous l'action de divers réducteurs, en bases non chlorées. Comme d'autre part on connaît un moyen de préparation simple de l'acide (3) méthylurique, en partant de l'acide urique, le procédé du présent brevet constitue un pas très important vers la préparation technique des alcaloïdes caféine et théobromine au moyen de l'acide urique.

Procédé de préparation de sels non-sapides alcalino-terreux ou métalliques des acides soufrés obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales ou autres hydrocarbures analogues. Otto Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 99124 du 26 août 1897).

Les sels alcalino-terreux ou métalliques obtenus par neutralisation des acides sulfoconjugués de l'ichthyol par une terre alcaline, un oxyde ou un hydroxyde métallique, bien qu'insolubles dans l'eau possèdent un goût assez prononcé qui ne disparaît pas, même après des lavages prolongés à l'eau.

Nous avons reconnu que ces substances sapides ne sont que des impuretés qui peuvent être éliminées par un lavage prolongé à l'alcool, dans lequel les ichthyol-sulfonates sont très peu solubles. D'autres solvants, l'alcool méthylique, l'éther, l'éther acétique, peuvent être utilisés dans le même but.

On peut encore débarasser ces sels de leur goût fort, en les maintenant durant quelques heures — six heures environ à des températures de 130-140°. Ce traitement ne peut s'appliquer aux sels alcalins ichthyolsulfoniques qui se décomposent partiellement à cette température.

Les combinaisons soufrées obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales et transformation en sels alcalino-terreux ou métalliques, se comportent comme les sels d'ichthyol pur et peuvent être rendus insapides par les mêmes moyens.

Procédé de préparation de kétones non-saturées au moyen des huiles de goudron de bois. Kestner et Cie, à Bellevue, près Giromagny, France. — (Br. allemand 99255 du 1er avril 1897).

On a déjà isolé des goudrons de bois plusieurs kétones, ainsi l'acétone ordinaire, la méthyléthylkétone et quelques autres kétones aliphatiques (²) de plus quelques kétones cycliques. Emilius Looft par exemple en a isolé la kétone adipique et une kétone non-saturée C^6H^8O.

Notre procédé est basé sur l'observation que certains acides, notamment les acides sulfurique et chlorhydrique, dissolvent les kétones cycliques non-saturées. Il nous a permis d'isoler des goudrons de bois quelques nouvelles acétones. L'huile de goudron, après lavage à l'alcali, qui élimine les composés phénoliques, est agitée avec de l'acide chlorhydrique. La liqueur acide, étendue d'eau abandonne une huile qu'on distille par entraînement à la vapeur d'eau.

On soumet cette huile qui passe entre 175 et 205° avec accumulation de produits entre 185 et 202°, à des fractionnements méthodiques. On purifie les kétones par l'intermédiaire des dérivés benzoylés de leurs oximes. L'une d'elles fond à 10° et bout à 192° ; l'analyse lui assigne la formule $C^7H^{10}O$. L'autre bout à la même température, 192-193° et a pour formule $C^3H^{12}O$.

Ces deux kétones se combinent avec le bisulfite ; elles absorbent le brome en solution sulfocarbonique. Elles possèdent l'odeur de menthe poivrée et peuvent à ce titre être utilisées en parfumerie.

(1) *Berichte d. d. chem. G.* 28 p. 2492 et 30 p. 563.
(2) *Bulletin Soc. Chim.*, 3e série III, p. 510.

Procédé de préparation d'une liqueur utilisable pour établir le diagnostic de la tuberculose. R. Neumeister, à Leipzig et M. Matthes à Iéna. — (Br. allemand 99383 du 1er février 1898).

Les albumoses primaires peuvent être séparés des mélanges d'albumoses en saturant les liqueurs avec du sel marin et acidulant ensuite avec HCl ou $C^2H^4O^2$.

On arrive au même résultat par saturation fractionnée des solutions d'albumoses au moyen de sulfate d'ammonium.

Après avoir séparé par l'un ou l'autre procédé les albumoses primaires, on concentre le liquide filtré et sépare par l'alcool les deutéro-albumoses d'avec les peptones.

En partant d'albumines commerciales, on obtient ainsi des préparations de deutéro-albumoses et de peptones qui, par injections sous-cutanées, donnent de précieuses indications diagnostiques pour la tuberculose du bétail.

(Voir *Ztschr. f. physiol. Chemie* 24, fascicules 3 et 4).

Procédé de préparation de diméthyl-éthylcarbinol-choral. « Chemische Fabrik Rhenania, à Aix. — (Br. allemand 99469 du 23 février 1898.)

L'hydrate d'amylène (diméthyléthylcarbinol) se condense avec le chloral, par le simple mélange, suivant l'équation :

$$CCl^3{-}C{\lesssim}^{H}_{O} \;+\; C^2H^5{-}C(OH){-}(CH^3)^2 \;=\; CCl^3{-}C(H)(OH){-}O{\longrightarrow}C(C^2H^5){-}(CH^3)^2$$

Si la réaction ne part pas spontanément, on la décide en chauffant légèrement. Il convient toutefois de ne pas dépasser 70° sinon il se produit des réactions concomitantes dans un autre sens.

Dans le diméthyl-éthylcarbinol-chloral, les propriétés toxiques de ce dernier constituant sont très atténuées d'où l'emploi plus sûr de la nouvelle combinaison comme hypnotique. Elle est sous forme huileuse, possède une odeur camphrée et un goût à la fois frais et caustique. Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide ; si on la fait bouillir avec ce véhicule, elle se dissout subitement, avec dégagement de gaz (sans doute en se décomposant). L'alcool, l'éther, l'acétone, les huiles grasses, le chloroforme la dissolvent en toutes proportions.

Procédé pour insolubiliser l'abumine et les composés albuminoïdes au moyen de l'aldéhyde formique. Chemische fabrik auf Aktien « anciennement ». E. Schering. — (Br. allemand, n° 99509 du 28 septembre 1894.)

Si l'on ajoute de l'aldéhyde formique à une solution aqueuse d'albumine du sang, d'albumine d'œufs ou d'autres analogues, la liqueur reste limpide et fluide même après plusieurs jours ; mais si l'on abandonne à la dessication à froid, en couches minces, les écailles obtenues sont tout à fait insolubles et ont perdu toute propriété adhésive.

On peut ajouter à la liqueur albumineuse diverses substances, de la glycérine par exemple, sans modifier le phénomène. Si l'on alcalinise légèrement, l'insolubilité de l'albumine après dessication s'obtient avec de moindres doses d'aldéhyde formique. Au contraire si l'on acidule avec précaution de manière à ne pas provoquer de coagulation, il faut, pour obtenir la totale insolubilité un peu plus d'aldéhyde.

Procédé de préparation de l'éther métacrésolcinnamique. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. allemand 99567 du 13 décembre 1896.)

On chauffe du m-crésol avec de l'acide cinnamique, en solution dans un véhicule indifférent, du toluène par exemple, en présence d'un agent de condensation comme l'oxychlorure de phosphore. On peut employer aussi l'acide cinnamique sous forme de chlorure ou d'anhydride.

Le nouvel éther est purifié par des cristallisations dans l'alcool ; il fond à 65° C. Il est peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans le chloroforme, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable.

La comparaison de ses propriétés physiologiques avec celle des cinnamates de phénol, de l'o et du p-crésol montre qu'il est bien moins toxique que ceux-ci et bien moins caustique. Il ne provoque pas la moindre inflammation sur une plaie vive et peut être sans danger injecté dans les veines en filet mince.

Procédé de préparation de la 7-méthyladénine. Addition au brevet n° 96927. C. F. Boehringer et fils, à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand 99569 du 28 octobre 1897).

En réduisant la 7-méthyl-6-amino-2-8-dichlorpurine, par la méthode employée d'après le brevet n° 96927 pour la préparation de l'adénine, on obtient la 7-méthyladénine.

La 7-méthyl-6-amino-2-8-dichlorpurine se prépare d'après les indications du brevet 96926, en traitant la 7-méthyl-8-oxy-2-6-dichlorpurine par l'ammoniaque alcoolique. Le produit amino est réduit par l'oxychlorure de phosphore à 140-145° C.

La 7-méthyladénine fond vers 147° en se colorant légèrement en brun. Elle est soluble dans 29 parties environ d'eau bouillante.

Procédé de préparation de combinaisons insolubles des phénols ou naphtols avec l'ammoniaque et l'aldéhyde formique. Arthur Speier, à Berlin. — (Br. allemand, 99570 du 2 novembre 1897.)

Lorsqu'on dissout des phénols polyatomiques ou des naphtols dans des solutions de formaldéhyde et qu'on ajoute, sans refroidir, un excès d'ammoniaque, on obtient de nouvelles combinaisons des trois

constituants, phénol ou naphtol, formaldéhyde, ammoniaque. Celles-ci diffèrent de celles que Moschatos et Tollens ont préparées en faisant agir l'hexaméthylène tétramine sur les phénols par ce qu'elles contiennent une proportion plus considérable d'aldéhyde formique et qu'elles sont insolubles dans l'eau.

Le produit dérivé de la résorcine est une poudre jaune-brune qui, par ébullition avec les alcalis, dégage de l'aldéhyde formique. Le dérivé pyrogallique est une poudre légère, jaunâtre, noircissant à l'air. Le β-naphtol donne une huile qui se concrète après quelque temps en une masse cristalline.

Procédé de préparation de iodthymolformaldéhyde. G. F. Henning, à Berlin. — (Br. allemand 99610 du 25 février 1898.)

L'iodthymolformaldéhyde s'obtient en iodant la thymolformaldéhyde en solution alcoolique par l'iodure de potassium ioduré. On chauffe doucement pendant une heure. On peut d'ailleurs employer d'autres procédés d'ioduration.

La combinaison thymol-formaldéhyde s'obtient facilement en chauffant le mélange des constituants, avec continuelle agitation et addition ensuite d'acide chlorhydrique concentré. Elle est en poudre d'un blanc de neige, commençant à fondre à 70° et se décomposant vers 95° avec dégagement de gaz. L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu la dédouble en ses constituants. Elle est très soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, insoluble dans l'eau, la glycérine, l'éther de pétrole.

L'iodthymolformaldéhyde est une poudre jaune brune, insoluble dans l'eau et la glycérine, soluble dans les véhicules usuels, alcool, éther, benzine, etc., et dans l'huile d'olives. Elle se décompose sans fondre, au-dessous de 150° C. Elle est doublement (triplement !) antiseptique : par l'iode, l'aldéhyde formique et le thymol.

Combinaison d'albumine et de tannin stable aux acides et peu soluble dans les lessives alcalines. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 99617 du 13 octobre 1897.)

On a cherché à rendre résistante à l'action des sucs gastriques la combinaison de l'albumine et du tannin par différents procédés : par l'action de la chaleur, par l'action de l'alcool ou de réactifs acides (brevets 88029 et 90215). On obtient un résultat plus complet en traitant le tannate d'albumine par l'aldéhyde formique. Le produit est alors, non seulement résistant au milieu acide de l'estomac, mais encore peu attaqué par les liquides alcalins de l'intestin. Ce n'est que dans les derniers replis intestinaux que la combinaison se scinde en ses constituants. Les propriétés astringentes en tannin sont ainsi associées aux propriétés antiseptiques de l'aldéhyde formique.

Préparation à peu près sans odeur à base des substances soufrées obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales ou autres hydrocarbures analogues. Otto Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 99765 du 15 décembre 1897.)

Les produits du type ichthyol dont la préparation a été décrite dans nos précédents brevets sont débarassés d'odeur par un traitement oxydant faible, par exemple à l'eau oxygénée.

Pour l'ichthyol, par exemple, il faudra environ 1/3 de kilogramme d'oxygène actif pour 100 kilogrammes de produits commercial. L'oxygène n'agit que sur les impuretés et laisse à peu près intacts les acides sulfoniques, sulfones et composés analogues dont le mélange constitue l'ichthyol.

Procédé pour extraire sans altération le contenu cellulaire liquide des micro-organismes. Edwvard Buchner, à Tubingue. — (Br. allemand 99508 du 12 janvier 1897.)

On broie les micro-organismes, levures par exemple, avec des substances pulvérulentes indifférentes, comme le sable, la poudre de verre, la terre d'infusoires. On soumet la pâte obtenue à de très fortes pressions. Le contenu liquide des cellules s'obtient ainsi dans un état presqu'aussi concentré que celui qu'il possède dans la cellule vivante et avec toutes ses propriétés.

Procédé de préparation de pipérazine. Addition aux brevets 70056 et 73125. Chemische Fabrik auf Aktien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 100232 du 5 décembre 1897.)

D'après le brevet 70056 on prépare la pipérazine en dédoublant des disulfonepipérazides aromatiques, comme par exemple la dibenzolsulfopipérazide, par l'acide chlorhydrique sous pression.

On a reconnu depuis que ce dédoublement s'effectue avec plus de facilité et plus nettement sous l'action de la chlorhydrine sulfurique. On a probablement :

$$C^6H^5.SO^2.Az\left\langle\begin{matrix}CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}\right\rangle Az.SO^2.C^6H^5 + 2\,SO^3,HCl$$

$$= SO^3H.Az\left\langle\begin{matrix}CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}\right\rangle Az.HSO^3 + 2\,C^6H^5.SO^2Cl.$$

On a l'avantage en même temps de retrouver le chlorure sulfonique utilisable pour la préparation de la disulfone pipérazide.

Procédé pour isoler, séparer et purifier les phénols. Chemische Werke « anciennement » Dr Heinrich Byk, à Berlin. — (Br. allemand 100418 du 11 janvier 1898.)

Le nouveau procédé de séparation des phénols et de dérivés phénoliques est basé sur la propriété que présentent un certain nombre de composés de cette classe de former, avec le chlorure de calcium et avec quelques autres sels organiques ou minéraux, des combinaisons caractéristiques — alors que d'autres phénols et les composés hydrocarbonés ou kétoniques qui les accompagnent fréquemment ne jouissent pas de cette propriété.

Les sels propres à l'usage précité sont assez nombreux.
Nous avons essayé les suivants :

Chlorures de lithium, calcium, strontium ;
Formiates de sodium, potassium ;
Acétates de sodium, de plomb ;
Succinate de sodium ;
Benzoates de sodium et de potassium ;
Xanthogénate de potassium.

Les phénols qui forment avec l'un ou plusieurs de ces sels des dérivés cristallisés sont :
Carvacrol, o-chlorphénol, guayacol, créosol, eugénol et quelques autres. Des phénols diatomiques jouissent de la même propriété.
Le phénol dans ces combinaisons, semble jouer un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation.
La plupart des sels du type phénol-chlorure de calcium, sont incolores, pulvérulents, stables à l'air sec. Ils ne se forment qu'en l'absence d'eau. Il convient donc pour les obtenir de prendre toutes précautions pour sécher à fond les réactifs employés et le solvant (éther, ligroïne, benzine ou analogue) servant à laver le composé phénolique.
Il est très facile de récupérer le phénol fixé dans ces combinaisons ; il suffit de traiter celles-ci par l'eau et, suivant les cas, d'entraîner le phénol par distillation à la vapeur d'eau ou de l'extraire par un solvant.
Exemple : purification du tricrésol (?). Dans 100 parties de ce phénol légèrement chauffé, on malaxe 75 parties d'acétate de sodium fondu et réduit en poudre fine. La masse se concrète en partie ; on lave sur filtre à vide avec de l'éther de pétrole. Le sel sec, décomposé par l'eau, donne une huile qui, après distillation dans le vide se concrète au bout de quelque temps.

Procédé de préparation d'une combinaison d'oxy-iodure de bismuth avec le produit d'oxydation du pyrogallol. F. Hoffmann. La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. allemand n° 100419 du 11 février 1898.)
On a décrit dans le brevet n° 94287 une combinaison de l'oxy-iodure de bismuth avec le pyrogallol. Un produit analogue s'obtient en remplaçant, dans le procédé indiqué, le pyrogallol par l'oxypyrogallol, produit d'oxydation du pyrogallol par l'air en présence de vapeurs ammoniacales. Ce nouveau composé est en poudre brune, insoluble dans l'eau, stable à l'air et à la lumière. On l'emploie en médecine comme antiseptique ; il n'a aucune des propriétés toxiques de l'oxy-iodure de bismuth-pyrogallol.

PHOTOGRAPHIE. — PHOTOGRAVURE. — REPRODUCTIONS

Peintures décoratives détachables à sec de leur support. Jacob Behrs, à Heide (Holstein). — (Br. allemand 99058 du 12 septembre 1897.)
L'image à décalquer est obtenue par les procédés ordinaires de la chromolithographie sur une pellicule de gélatine, séparée du papier par une mince couche cireuse. Celle-ci est obtenue au moyen d'une dissolution de cire dans l'essence de térébenthine. Il est facile de séparer l'image avec sa pellicule de gélatine en glissant une lame mince entre le papier et l'image.

FIBRES TEXTILES. — TEINTURE. — APPRÊTS

Procédé de préparation de soie artificielle au moyen de cellulose dissoute dans le réactif cupro-ammonique. Hermann Pauly, à M. Gladbach. — (Br. allemand 98642 du 1er décembre 1897.)
Une solution préparée à basse température de cellulose dans la liqueur ammoniacale d'oxyde de cuivre, est forcée à travers des orifices capillaires au sein d'une solution qui décompose le réactif cupro-ammonique, l'acide acétique par exemple. Les dispositifs mécaniques sont analogues à ceux employés dans les procédés déjà connus.

Procédé pour communiquer à la fibre du coton un éclat soyeux au moyen de solutions de nitro-cellulose. Peter Jenny, à Novare, Italie. — (Br. allemand 98602 du 17 août 1897.)
Les solutions de nitrocellulose employées par l'auteur sont préparées en mouillant de la nitrocellulose avec de l'alcool et dissolvant dans une lessive d'alcali caustique ou de sulfure alcalin à 5-10° Bé. Pour l'emploi on étend ces solutions à 3-5 % de nitrocellulose. On passe la fibre en écheveaux dans le bain, exprime ou essore et traite par un bain d'acide sulfurique étendu.
L'emploi de lessives alcalines, comme solvants de la nitrocellulose, est beaucoup plus économique que celui des solvants organiques, mélanges d'éther, d'alcool, éther acétique, acétone, etc., communément utilisés.

Perfectionnement au mercerisage des fibres. Farbwerke « anciennement Meister, Lucius et Bruning », à Hœchst s/M. — (Br. anglais n° 10784 du 30 avril 1897.)
Pour empêcher le retrait trop considérable de la fibre mercerisée en écheveaux, qui est cause que les fils sortent tout ratatinés de l'opération, les auteurs ajoutent au bain d'alcali caustique environ 10 % d'un silicate ou aluminate alcalin ou autre sel analogue, ainsi qu'une petite quantité de savon, de glycérine, d'huile tournante, etc. Les écheveaux sont légèrement tendus avant ou pendant la dessiccation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis et Wahl

A. — BREVETS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN AVRIL ET MAI 1899

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation d'étoffes crépons en laine. « K. K. priv. Neunkirchner Druckfabriks-Aktien G. », à Vienne. — (Br. 101915, du 15 février 1898.)

Les étoffes de laines, qui peuvent aussi être mélangées de soie ou de coton, sont imprimées avec des préparations contenant des sels comme les bisulfites, certains sulfocyanures, etc., associés avec un épaississant. On vaporise, soit à vapeur libre, soit sous une faible pression. La décomposition du sel met en liberté un acide qui provoque le retrait des parties d'étoffe imprimées et plisse les portions réservées. On peut combiner ce procédé de créponnage avec une impression en couleur en ajoutant des pigments appropriés à la composition. On obtient des effets analogues avec d'autres sels très solubles, comme le chlorure d'aluminium, le chlorure de calcium, avec des acides organiques, comme les acides citrique, tartrique et quelques phénols, la résorcine, par exemple.

Procédé de préparation d'acides oxy-β-naphtoquinoléïnesulfoniques. « Basler chemische Fabrik », à Bâle. — (Br. 102157, du 29 juin 1897.)

Les acides amidonaphtolsulfoniques qui contiennent les groupes hydroxyle et sulfo dans un des noyaux benzéniques et le reste amidé dans l'autre noyau, en position β, donnent, lorsqu'on les chauffe avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et du nitrobenzène des dérivés oxy-β-naphtoquinoléïnesulfoniques.

Ainsi, avec l'acide G :

OH

H^2Az — — SO^3H

on obtient un acide β-naphtoquinoléïne-oxysulfonique, en chauffant, au réfrigérant à reflux, un mélange de cet acide G avec de la glycérine en solution sulfurique et du nitrobenzène. La réaction se produit vers 130° environ.

Avec le dérivé quinoléïque ainsi obtenu, on peut préparer des colorants azoïques simples ou complexes, suivant les procédés habituels de fabrication des azoïques. Quelques-uns de ces colorants offrent des propriétés tinctoriales intéressantes.

Couleurs soufrées pour coton. Raymond Vidal, à Paris. — (Br. 102069, du 3 décembre 1897.)

Les couleurs soufrées du présent brevet s'obtiennent en chauffant à haute température avec du soufre et un sulfure alcalin, un colorant azoïque dérivé de la résorcine ou d'une dioxynaphtaline 1-5, 2-5, 2-8, 1-8, 2-7, 2-6, ou encore d'un amido ou diamidodérivé correspondant.

Procédé de préparation d'un colorant rouge-orangé. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. 102070, du 8 janvier 1898.)

On fait agir en solution aqueuse l'acide β-oxy-α-naphtoquinonesulfonique sur l'hydrazine de l'acide amidonaphtoldisulfonique H en présence d'acétate de sodium, à une température de 40-80° C. On obtient ainsi un colorant qui teint la laine, sur bains acides, en rouge-jaunâtre. Ce pigment est bien soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool. L'acide chlorhydrique concentré le sépare de sa solution en flocons bruns-rouges. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violette-rouge.

Procédé de préparation d'un colorant jaune. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. 102071, du 8 janvier 1898.)

En faisant agir l'acide phénylhydrazinesulfonique sur la nitro-β-oxy-α-naphtoquinone, en solution aqueuse, en présence d'acétate de sodium, entre 45 et 80° C., on obtient un colorant qui teint la laine, sur bains acides, en jaune franc à reflets verdâtres.

Ce jaune se dissout facilement dans l'eau; l'acide chlorhydrique provoque la séparation d'un précipité gélatineux, orangé-rouge. La solution sulfurique du colorant est rouge-éosine. Il est peu soluble dans l'alcool.

Procédé de préparation de diamidophénylacridines asymétriques. Badische Anilin und Soda-fabrick, à Ludwigshafen. Addition au brevet 94951. — (Br. 102072, du 13 avril 1898.)

Les diamidophénylacridines, décrites dans le brevet 94951, s'obtiennent plus facilement et avec moins de produits accessoires résineux en opérant de la manière suivante :

Le p-amidobenzaldéhyde ou l'un de ses produits de substitution alcoylé est condensé avec un alphyl dérivé de la m-toluylènediamine, en solution alcoolique et en présence de chlorure ferrique comme oxydant.

La réaction est très nette et donne un bon rendement en colorant tout à fait pur.

Procédé de préparation de couleurs azoïques dérivées de l'acide $\alpha_1\beta_2$ naphtylénediamine-β_1-monosulfonique. Levinstein Limited Crumpsall Vale chemical Works, à Manchester.

On ne peut obtenir directement, avec un rendement et dans un état de pureté convenables, un tétrazodérivé de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_1 monosulfonique; mais il est facile de préparer un premier

monodiazodérivé par les procédés courants de diazotation et de coupler l'acide diazoamidosulfonique formé avec une amine ou un phénol. On diazote ensuite le second groupe amido et l'on sature par un troisième constituant. On peut donc dériver de l'acide $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_1 sulfonique des colorants mono-azoïques et des colorants disazoïques. Les premiers sont de nuances jaunes, orangées, passant par le violet jusqu'au bleu et au noir franc, suivant le constituant couplé avec l'acide diazo-amidosulfonique ; les seconds donnent des colorations bleues ou vertes-noires.

Procédé de préparation d'une pâte à base de savon pour la teinture des étoffes. Carl Uffelmann, à Cassel. — (Br. allemand 102236, du 2 juin 1896.)

On dissout dans de l'alcool une matière colorante en même temps que du savon et l'on mélange cette dissolution avec un mordant convenable qui, dissous dans l'eau, a été épaissi par de la gélatine, un empois amylacé, etc. On mélange le tout avec de la glycérine.

Une partie de l'alcool employé est récupéré par distillation dans un alambic à agitateur et la masse chaude est coulée en formes où elle se solidifie.

Procédé pour teindre à l'aide d'un pigment contenu dans les capsules du cotonnier. Madame Eliza Jessie Stewart, à Londres. — (Br. 102156, du 3 août 1897.)

Par extraction à l'eau des capsules ou enveloppes du fruit du cotonnier, déchet sans valeur, on obtient une liqueur brune que l'on concentre à consistance d'extrait ou à sec en une masse cassante à éclat brillant.

On teint avec cet extrait comme avec le cachon et on fixe la nuance au moyen du bichromate qui insolubilise la matière colorante. On peut, d'ailleurs, l'associer à d'autres pigments.

Procédé de teinture en noir d'aniline avec adjonction d'alcool. A. C. Marot et A. Bonnet, à Troyes. — (Br. 102232, du 14 novembre 1897.)

Le procédé consiste à remplacer dans les mélanges employés pour teindre en noir d'aniline, par exemple : aniline, acide chlorhydrique, chlorate de sodium, sulfate de cuivre et eau, une partie de ce solvant, le cinquième environ, par de l'alcool dénaturé ou de l'alcool méthylique.

Cette addition permet à la liqueur de pénétrer plus facilement la fibre qui se mouille mieux et de plus, la présence de l'alcool modère l'oxydation et diminue la corrosion qui affaiblit toujours plus ou moins la fibre.

Colorants polyazoïques préparés au moyen d'acides amidonaphtolsulfoniques. Addition au brevet 86110. Leopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. 102317, du 11 décembre 1896.)

Les nouveaux colorants diffèrent de ceux du brevet principal par leurs nuances plus bleutées. Ils s'obtiennent en substituant à la p-diamidodiphénylamine employée dans le brevet 86110, ses homologues supérieurs :

p-diamidophényl-o-tolylamine
p-diamidodi-o-tolylamine.

Procédé de préparation de safranines. Addition aux brevets 97118 et 97396. Actiengesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. 102362, du 19 avril 1898).

Au lieu des isorosindulines du brevet principal, on part ici des aposafranines de la forme générale :

= Az. R. R$_1$. OH
Az
— Az. R$_2$

R, R$_1$ et R$_2$ représentant un radical gras ou aromatique, substitué ou non.

Ces aposafranines, sous forme de base libre, de carbonate ou d'un autre sel aisément dissociable, sont oxydées en présence d'une amine primaire, d'une diamine ou d'un oxydérivé, nitrodérivé d'amine, d'un acide aminesulfonique ou carbonique, ou encore d'un complexe colorant contenant un ou plusieurs groupes amido libres.

La réaction peut être illustrée par le schéma :

= Az. R. R$_1$. OH
Az
— Az. R$_3$ + X. AzH^2 + O = H^{2}O + — Az. RR$_1$
Az
— Az. R$_2$
AzX

Les colorants obtenus ressemblent beaucoup à ceux décrits dans le brevet principal et ses différentes patentes additionnelles ; mais ils les surpassent en solubilité et en solidité aux alcalis.

Procédé de préparation de matières colorantes noires pour coton, dérivées des dinitranilines. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 102530, du 29 août 1897.)

Les dinitranilines 1 : 2 : 4 ou 1 : 2 : 6, ou le mélange des deux isomères obtenu en dinitrant l'aniline, fondus avec du soufre et un sulfure alcalin, donnent des colorants noirs pour coton. Ces pigments montent sur la fibre, en bains de sulfure alcalin ou de carbonate et de sel marin, soit à froid, soit au bouillon.

Cette propriété différencie les noirs ainsi obtenus du noir solide du brevet 84989 (réduction alcaline de la dinitronaphtaline 1 : 8), qui ne se fixe qu'en bain de sulfure alcalin, à froid ou à chaud — ainsi que du noir Vidal du brevet 85330 (action du soufre sur une diamine ou un amidophénol aromatique) qui ne teint qu'en bain bouillant de sel marin et de carbonate de sodium et ne monte pas à froid.

Les nouveaux noirs, en raison de ces facilités d'emploi, offrent de l'intérêt pour la teinture du coton.

Procédé de préparation d'une couleur bleue au moyen de la dibromdinitro-anthrarufine. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 102532, du 15 février 1898.)

L'acide dinitro-anthrarufinedisulfonique du brevet 96364, traité en solution aqueuse vers 60-80° par le brome, perd ses groupes sulfo auxquels se substituent deux atomes de brome pour donner une dibromdinitro anthrarufine de la formule probable :

AzO² OH CO Br Br CO OH AzO²

Ce dérivé donne, par réduction, une dibromdiamido-anthrarufine, matière colorante bleue qui monte sur la laine non mordancée en bains acides, en nuances bleues vives et pures, sur la laine chromée en nuances également belles, plus nourries et plus verdâtres.

Procédé pour séparer l'aldéhyde p-chlorbenzoïque pure des mélanges de cet aldéhyde avec l'o-chlorbenzaldéhyde avec production simultanée d'aldéhyde m-nitro-o-chlorbenzoïque ou d'acide m-nitrobenzaldéhyde-o-sulfonique. Gesellschaft fur Chemische Industrie, à Bâle. — (Br. 102745, du 30 novembre 1897.)

On a déjà mis à profit, pour isoler l'aldéhyde p-chlorbenzoïque de son mélange avec l'isomère ortho, la plus grande facilité avec laquelle ce dernier est attaqué par les réactifs (Voir le brevet 98229). D'après notre nouveau procédé, nous traitons le mélange des deux isomères par une proportion d'acide nitrique-sulfurique suffisante pour nitrer la totalité de l'isomère ortho. Après réaction, on verse sur de la glace et sépare l'aldéhyde p-chlorbenzoïque, soit par entraînement à la vapeur d'eau, l'aldéhyde m-nitro-o-chlorbenzoïque restant comme résidu, soit par traitement avec une dissolution de bisulfite de sodium qui transforme l'aldéhyde m-nitré en acide m-nitro benzaldéhyde-o-sulfonique, aisément soluble dans les acides et les alcalis tandis que l'aldéhyde p-chloré n'est pas attaqué.

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}Cl\\COH\\AzO^2\end{matrix}\right. + SO^3NaH = C^6H^3\left\langle\begin{matrix}SO^3H\\COH\\AzO^2\end{matrix}\right. + NaCl$$

On sépare le p-chlorbenzaldéhyde par entraînement à la vapeur d'eau, par extraction au moyen d'un solvant ou encore par simple filtration après refroidissement.

Procédé pour fixer des groupes hydroxyles sur des dérivés anthraquinoniques. Addition aux brevets 81481 et 86968. Farbenfabriken « anciennement » Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 102638, du 22 janvier 1898.)

La préparation de la tétra-oxyanthraquinone 1 : 2 : 3 : 4 au moyen de l'anthragallol, par l'action de l'acide sulfurique concentré à chaud, décrite dans le brevet 86968, réussit avec de meilleurs rendements et donne un produit plus pur lorsqu'on oxyde la solution sulfurique d'anthragallol par le peroxyde de manganèse, l'acide nitrique ou un persulfate, à température peu élevée et en présence d'acide borique.

Procédé de préparation d'une couleur brune teignant le coton sans mordant. Dahl et Cie, à Barmen. — (Br. 102821, du 10 juin 1898.)

La diphénylamine chauffée à 80-100° C. avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré ou légèrement fumant donne un produit insoluble dans l'eau, les acides dilués et les alcalis. L'acide nitrique à 44° Bé le transforme en un nitrodérivé qui, chauffé à 180-200° avec du sulfure de sodium, engendre une couleur qui teint le coton non mordancé, à froid aussi bien qu'à chaud, en nuances brunes d'une grande solidité au lavage et à la lumière.

Teinture au noir campêche en un bain unique avec le concours d'oxalate ferrique et d'oxalate de cuivre. Buch et Landauer, à Berlin. — (Br. 102313, du 19 mai 1897.

Lorsqu'on teint en noir au campêche dans un bain unique monté avec extrait de campêche, sulfate ferreux, sulfate de cuivre et acide oxalique, il se forme, en général, un trouble, souvent un précipité assez abondant d'oxalate ferreux qui, se déposant sur le tissu, le dispose à décharger au frottement.

Pour parer à cet inconvénient, les auteurs emploient, au lieu d'oxalate ferreux, l'oxalate ferrique, facile à obtenir par double décomposition, sel très soluble et qui paraît augmenter la solubilité dans le bain des oxalates d'oxydule de fer ou de cuivre. Le bain reste parfaitement limpide.

Couleurs polyazoïques dérivées de l'acide γ-amidonaphtolsulfonique. Addition aux brevets 86110 et 102317. LEOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort s/M. — (Br. 102896, du 28 juin 1895.)

Modification au procédé du brevet principal, consistant à préparer le composé intermédiaire :

```
            ╱acide γ — acide γ
paradiamine
            ╲Az = Az —
```

en faisant agir 1 molécule d'un tétrazodérivé sur 1 molécule du colorant amido-azoïque obtenu en combinant en solution alcaline 1 molécule d'acide γ avec 1 molécule du diazodérivé du même acide γ amidonaphtolsulfonique. On emploie ce composé intermédiaire suivant les prescriptions du brevet principal.

Procédé de préparation d'un colorant brun soufré pour coton. Addition au brevet 101541. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 102897, du 10 novembre 1895.)

Le brevet 101541 décrit la préparation de colorants soufrés par fusion avec du soufre et un sulfure alcalin d'un certain nombre de naphtols et dioxynaphtalines.

On obtient des couleurs analogues en soumettant à la même réaction les crésols, ortho, ou para ou le crésol brut contenant les trois isomères en proportions variables. Il n'existe pas de différence sensible dans la nuance et les propriétés du produit, que l'on opère avec un crésol pur ou avec un mélange. Le colorant monte sur coton, mordancé ou non, à la température ordinaire déjà, en nuances brunes pouvant arriver presque au noir, extrêmement solides.

Procédé pour teindre les tissus en rayures dégradées et fondues à la façon des couleurs de l'arc-en-ciel. « STUCKFARBEREI ZURICH », à Zurich. — (Br. 102659, du 18 février 1898.)

Le tissu se déplace au-devant d'une série d'orifices par où sont pulvérisées, au moyen de vapeur ou d'air comprimé, des solutions de couleurs variées. Les bords de la traînée, produite par chaque couleur, empiètent sur les bords dégradés de la couleur voisine et forment des bandes de nuances intermédiaires fondues, avec passage insensible d'une couleur à l'autre.

Procédé de préparation de composés azoïques mixtes. WALTHER LOEB, à Bonn. — (Br. 102891, du 30 novembre 1897.)

Le procédé consiste en principe à soumettre à la réduction électrolytique des solutions contenant deux nitrodérivés différents en proportions convenables.

On opère, par exemple, en solution alcaline alcoolique des deux nitrodérivés en proportions moléculaires. On a pu préparer ainsi :

o-toluène-azobenzène
acide p-toluène-azobenzoïque
acide benzène-m-sulfo-azo-m benzoïque
acide p-amidobenzènesulfo-azo-m benzoïque
acide p-diméthylamidobenzène-azo-m benzoïque.

Ces composés peuvent être utilisés directement (après solubilisation) comme colorants, ou être employés, comme produits intermédiaires, à la préparation d'azoïques complexes.

Procédé de préparation de dérivés de l'α-γ-dioxypyridine. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. 102894, du 29 juillet 1898.)

Les composés dans lesquels existe le complexe :

```
      O
      ‖
      C
     ╱ ╲
 — C     OR
   ‖     CH³
   ‖     |
 — C     C = O
     ╲ ╱
      Az
```

se métamorphosent, sous l'action du sodium ou de l'alcoolate de sodium, en dérivés de l'α-γ-dioxypyridine :

```
      O                      OH
      ‖                      |
      C                      C
     ╱ ╲                    ╱ ╲╲
 — C     CH²           — C     CH
   ‖     |        et     ‖     |
 — C     C — O         — C     C — OH
     ╲ ╱                    ╲ ╱╱
      Az                     Az
      |
      H
```

Ainsi, lorsqu'on chauffe une solution toluénique d'éther acétanthranilique-éthylique avec du sodium divisé, on obtient un corps blanc pulvérulent, qui, repris par l'eau, extrait par des solvants, etc., donne le γ-oxycarbostyrile.

On traitera de même les éthers acétamidocrotonique et acétamidoisophtalique.

Les composés obtenus se métamorphosent facilement en isatine ou homologues d'où leur intérêt pour la synthèse de colorants du groupe de l'indigo.

Procédé de préparation d'un colorant azoïque substantif dérivé de l'acide amidonaphtoldisulfonique H. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. 102898, du 7 juillet 1896.)

Lorsqu'on fait agir sur le produit intermédiaire obtenu avec 1 molécule de tétrazodiphényle et 1 molécule d'acide amidonaphtoldisulfonique H, en liqueur alcaline ou acide, une lessive caustique, ce produit se transforme en un nouveau colorant substantif, dont la constitution moléculaire est encore à expliquer. Ce colorant donne des nuances analogues à celles du bleu de diamine, plus résistantes au lavage et au savon toutefois, et, après traitement au chlorure de chrome, beaucoup plus solides.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de préparation de matières colorantes polyazoïques, par Kalle et Cᵒ rep. par Armengaud aîné. — (Br. 282619. — 2 novembre 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — On n'est pas encore arrivé à fabriquer, en partant des acides amidonaphtolsulfoniques, des matières colorantes disazoïques primaires qui possèdent la propriété de former des laques avec des sels métalliques. On n'a pas encore réussi à assortir les acides amidonaphtolsulfos qui viennent en ligne de compte avec de tels composés diazos possédant deux groupes salifiables dans la position ortho. C'est ainsi, par exemple, que l'acide amidonaphtoldisulfonique K. qui se caractérise pourtant par une énergie copulative toute particulière, ne se combine pas avec les composés diazoïques des acides amidosalicyliques en milieu acide pour donner naissance à des matières colorantes o-amidoazoïques homogènes et simples. Mais aussi, en deuxième position, les acides salicyliques diazos ne se laissent pas combiner avec les matières colorantes monoazoïques obtenues au moyen de composés diazoïques et d'acides amidonaphtolsulfoniques en solution acide. Cependant, avec certains acides amidonaphtolsulfoniques particuliers, on peut supprimer les difficultés qui se présentent lors de l'introduction du reste salicylique en vue de la préparation de matières colorantes disazoïques primaires par l'introduction dans la réaction de l'α-naphtylamine ou des sulfoconjugués β_3 ou β_4 de l'α-naphtylamine, notamment en réunissant tout d'abord l'acide diazosalicylique avec de l'α-naphtylamine ou avec les acides sulfonés β_3 β_4 de ce dernier corps et en diazotant à nouveau l'amidoazoïque obtenu. Ce diazo se combine alors avec l'acide amidonaphtoldisulfonique K. ou avec l'acide amidonaphtolsufonique S, aussi bien en première qu'en deuxième position, pour donner des matières colorantes azoïques d'une importance industrielle considérable. Ces colorants jouissent de la propriété de s'unir aux oxydes métalliques, notamment aux sels de chrome, pour donner naissance sur la fibre à des laques très solides, qui ne diffèrent pas ou extrêmement peu de la nuance de la matière colorante primitive. Ces matières colorantes constituent pour la plupart des poudres brunes ayant le brillant du bronze. Elles sont facilement solubles dans l'eau, notamment à chaud ; dans l'acide sulfurique concentré, elles se dissolvent en donnant une couleur vert bleu allant jusqu'au bleu pur ; en diluant la dissolution avec de l'eau le colorant est précipité.

Description : Exemple. — Diazoter 15,5 kil. d'acide amidosalicylique, combiner le diazo avec 24,5 kil. d'α_1 β_4 naphtylaminesulfonate de sodium en présence de carbonate de sodium. Après que la formation de la matière colorante a pris fin on acidule avec de l'acide chlorhydrique et la matière colorante azoïque est transformée en diazo azo en ajoutant 7 kilogrammes de nitrite ; on verse le corps ainsi obtenu, en présence d'alcali dans le colorant amidoazoïque préparé avec 14,5 kil. de naphtylamine et 34,1 kil. d'acide amidonaphtol K. Après une courte agitation la combinaison est terminée. On chauffe et précipite par le chlorure de sodium, on filtre, presse et sèche. — Teint la laine en bain acide en nuance vert noirâtre. L'acide des sels de chrome change à peine la nuance, mais la solidité et la fixité sont augmentées.

Procédé de préparation de matières colorantes bleues tirant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone, cert. d'add. au brevet pris le 23 août 1897, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 269849. — 5 novembre 1898. — 3 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer en matières colorantes insolubles les matières colorantes solubles obtenues d'après le brevet principal, en faisant réagir sur la dinitro anthraquinone 1,4 l'acide borique, le soufre, l'acide sulfurique fumant à environ 45 °/₀ d'anhydride, en chauffant la fonte pendant 1 à 2 heures à 130°-150°C. avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique à 50° B. environ. Ensuite le colorant est isolé à la manière ordinaire. Ces colorants teignent le coton mordancé d'alumine en teintes violet bleu.

Production de colorants diazoïques secondaires noir violet à noir bleu, au moyen des nitramidophénols, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 282938. — 12 novembre 1898. — 10 février 1899.)

Objet du brevet. — Dans le brevet français n° 267829 a été décrite la préparation de colorants disazoïques secondaires noirs au moyen de trois acides nitramidophénolsulfoniques (I, II, III, dont I et III dérivant de l'o- et II du p-amidophénol). Ces colorants sont remarquables ; or, on arrive à des colorants de teinte noire et de même importance en employant les nitramidophénols non sulfonés. Les nitrophénols les plus propres à cette préparation sont l'o-amido p-nitrophénol (1), et le p-amido-o-nitrophénol (2). Tous les deux se diazotent facilement au moyen d'acide chlorhydrique et de nitrite de sodium. Leurs diazoïques sont peu solubles et se déposent en partie : ils se combinent aussi bien avec l'α-naphtylamine qu'avec l'acide α-naphtylamine β_3 β_4 sulfo, en formant des colorants intermédiaires peu solubles et de nuances vertes, mais se dissolvant dans les alcalis caustiques ou carbonatés, se diazotant facilement à nouveau et pouvant ensuite être copulés avec un chromogène pour former des disazoïques secondaire.

Description : Exemple. — Colorant avec o-amido-p-nitrophénol + α-naphtylamine + β-napthol β_2 β_3 *disulfo (R).* — Dissoudre 15,4 kil. d'o-amido-p-nitrophénol dans 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19°B. et 500 litres d'eau, diazoter avec une solution concentrée de 6,9 kil. de nitrite de sodium. Le diazo se dépose en cristaux brun jaunâtre. Verser dans la solution 15 kilogrammes d'α-naphtylamine dans 15 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19°B. et 500 litres d'eau. Agiter 10 heures, porter à 35-

(1) Hübner, Liebig's Annalen, t. 210. p. 381.
(2) Stückenberg, Liebig's Annalen, t. 205. p. 72.

40°C., le produit se sépare. On le lave, puis on porte 30,8 kil. de ce produit dans 2 300 litres d'eau additionnée de 17 kilogrammes d'une solution de soude à 40°B. Ajouter après refroidissement une solution concentrée de 7,5 kil. de nitrite, puis reverser le tout dans un mélange de 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19°B. et 150 litres d'eau. Faire couler dans une dissolution alcaline de 35 kilogrammes d'acide β_1 naphtol β_2 β_3 disulfonique R et on précipite par le sel marin.

Procédé de production de matières colorantes azoïques basiques solubles dérivées de la safranine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283013. — 14 novembre 1898. — 15 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau et dérivant de la safranine consistant à faire agir 1 mol. de β-naphtol sur 2 mol. d'une dialcoylsafranine asymétrique diazotée.

Description : *Exemple.* — 14 kilogrammes de diéthylphénosafranine (2 mol.) sont dissoutes dans 1 700 litres d'eau, la solution est refroidie par la glace et diazotée avec 8,61 kil. d'acide chlorhydrique et 2,76 kil. de nitrite de sodium. Dans la solution bleue on fait couler lentement et en remuant bien une solution de 3 kilogrammes de β-naphtol dans 38 kilogrammes de soude à 1,437 de densité et 200 litres d'eau. Après plusieurs heures de repos, on chauffe à 60°-70°C., on précipite par le chlorure de sodium et un peu de chlorure de zinc.

Production d'isatine, de sels d'acides isatiniques et de leurs homologues et de colorants rouges indigotiques, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 283100. — 16 novembre 1898. — 16 février 1899).

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à chauffer les glycines aromatiques avec les alcalis caustiques ou des mélanges d'alcalis caustiques et alcalino-terreux à des températures au delà de 200°C. en additionnant le tout d'une quantité d'eau restreinte : 2° à préparer les isatines par oxydation énergique des fontes contenant l'indoxyle, en introduisant ces dernières dans un mélange d'acide azotique et d'acide acétique ; 3° au lieu de la fonte, à soumettre à l'oxydation les dérivés indoxyliques isolés ou préparés d'une autre manière à l'état pur, et cela aussi bien en solution acide qu'alcaline ou neutre.

Jusqu'à présent on n'a pas pu se servir comme oxydants ni du perchlorure de fer ni de l'oxygène sous forme d'air atmosphérique parce que, comme oxydants peu énergiques, il amènent la formation d'indigo. Pour oxyder l'isatine, les agents ci-après désignés conviennent très bien.

a) *En solution acide.* — Bichromate de potasse, azotate de plomb, azotate de mercure, acide azotique dilué.

b) *En solution neutre.* — Permanganate de potasse avec addition de sulfate de magnésie.

c) *En solution alcaline.* — Persulfate d'ammoniaque, chromate de potasse, permanganate de potasse, ferricyanure de potassium, iode, brome. sulfate ferrique sulfate de cuivre, bichlorure de mercure (ce dernier précipité en solution alcaline), bioxydes de plomb et de manganèse.

Pour préparer les colorants du groupe du rouge d'indigo, on dissout dans l'eau une fonte renfermant de l'isatine. Après avoir oxydé de la manière connue les leucodérivés indigotiques y contenus, on filtre la solution isatique et on la condense avec l'indoxyle, l'acide indoxylique ou leurs homologues. Ou bien, on peut combiner la préparation d'isatine avec celle de rouge d'indigo en condensant les solutions isatiniques avec l'indoxyle, l'acide indoxylique et leurs analogues obtenus sous forme d'une fonte dissoute ou d'une manière quelconque. Dans tous les cas où l'indoxyle ou l'acide indoxylique sont prescrits on peut employer la fonte alcaline renfermant ces combinaisons ou bien employer les combinaisons indoxyliques isolées à l'état de pureté.

Description : *Exemples.* — 1°) Chauffer le mélange d'une glycine aromatique avec de l'alcali caustique avec ou sans addition d'alcalis terreux suivant les brevets 206567 et 206932.

Dissoudre la fonte dans l'eau, séparer l'indigo, concentrer les eaux-mères dans le vide à basse température, pour empêcher la décomposition des sels des acides isatiniques par les alcalis.

2°) 10 kilogrammes de soude, 50 litres d'eau, porter à 80°C. environ, introduire 7 kilogrammes d'acide indoxylique ; filtrer après décoloration, puis neutraliser exactement, réduire à un petit volume, ajouter un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique et laisser cristalliser.

3°) Introduire par petites quantités 2 kilogrammes de l'éther éthylique de l'acide β-naphtylindoxylique dans une solution portée à 90°C. 8 kilogrammes de ferricyanure de potassium dans 160 litres d'eau, 10 kilogrammes de soude à 40° B., filtrer après réaction, puis ajouter de l'acide chlorhydrique ou acétique ; la β-naphtoisatine se sépare sous forme de poudre rouge foncé.

4°) Soude à 25°B. eau 30 litres, peroxyde de manganèse (le mieux régénéré), porter à l'ébullition et ajouter par petites portions une dissolution de 8 kilogrammes d'indoxyle.

5°) 16 litres d'eau à l'ébullition, 4 kilogrammes de sulfate de cuivre, 3 kilogrammes de soude à 40° B. Ajouter 1 kilogramme d'acide indoxylique, faire bouillir, filtrer, etc.

6°) 7 kilogrammes de ferricyanure de potassium, 200 litres d'eau bouillante, 10 kilogrammes lessive de soude à 40°B., 9 kilogrammes d'acide indoxylique, 50 kilogrammes d'acide acétique à 30 %, filtrer chaud, laisser refroidir à 30-40°C., additionner d'acide chlorhydrique ; le rouge d'indigo se précipite peu à peu.

7°) 3 kilogrammes d'acide azotique (D = 1,38) 100 litres d'eau, porter à 40°C., introduire 3,5 kil. d'acide indoxylique, dissoudre la faite dans l'eau, neutraliser exactement et précipiter par l'acide sulfurique.

8°) 700 kilogrammes de fonte préparée d'après le cert. d'add. du 21 mai 1894 ou brevet 206982 ; séparer l'indigo de la dissolution et ajouter 20 kilogrammes de fonte indigotique fraiche. Neutraliser et alcaliniser avec du carbonate sodique, faire bouillir jusqu'à précipitation complète du rouge indigotique.

9°) 700 kilogrammes de fonte ci-dessus, dissoudre, séparer l'indigo, neutraliser par l'acide sulfurique, introduire 20 kilogrammes de la même fonte indigotique, verser peu à peu 45 kilogrammes d'acide sulfurique à 50°B., faire bouillir une heure, filtrer le rouge indigo.

Nouvelles matières colorantes azoïques, par Société Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283180. — 19 novembre 1898. — 20 février 1899.)

Objet du brevet. — L'acide paradiamidodiphénylorthocarbonique

$$\underset{(4)}{AzH^2} - C_6H_4 - \underset{(1)}{AzH} - \underset{CO^2H}{C_6H_3} - \underset{(4)}{AzH^2}$$

donne un tétrazo qui se combine avec deux molécules d'amines ou de phénols, ou de leurs dérivés carboxylés ou sulfonés pour former de nouveaux composés disazoïques. Les colorants peuvent également être obtenus avec le nouveau tétrazo en le combinant : 1° Avec une molécule d'une amine, phénol ou leurs sulfos ou carboxyles, en formant un intermédiaire qu'on copule avec une molécule d'une autre amine, phénol ou leurs sulfos ou carboxyles. Si le produit intermédiaire est formé à l'aide d'une amine ou d'un amidophénol qui se laisse encore diazoter après la combinaison avec le diazo, on peut transformer ce corps intermédiaire en faisant réagir l'acide nitreux avant de le combiner avec d'autres composés. Il se forme alors un nouveau tétrazo asymétrique qui permettra la production de polyazoïques simples et mixtes. Tous ces colorants teignent le coton non mordancé en nuances solides, allant du bleu au bleu noir ou au noir.

Description. — *Exemple :* 31,6 kil. de chlorhydrate de l'acide diamidodiphénylaminecarbonique sont dissous dans 500 litres d'eau, puis refroidis avec de la glace et mélangés à 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 14 kilogrammes de nitrite. Le tétrazo est coulé dans une solution aqueuse et refroidie de 50 kilogrammes de sel sodique de l'acide 1 : 4 naphtolsulfonique et de 40 kilogrammes de carbonate de soude. Il se forme un produit intermédiaire violet rouge, qui, après douze heures d'agitation, donne la matière colorante bleue. Après léger chauffage, on précipite par le chlorure de sodium. Ce colorant teint le coton non mordancé en bleu en bain de sel. Avec l'acide naphtionique, le colorant est rouge; avec l'acide métanaphtylènediaminesulfonique, le colorant est rouge violet. Au tétrazo de l'acide phénylamine carbonique, on ajoute immédiatement 25 kilogrammes du sel de sodium de l'acide 1 : 4 naphtolsulfonique et 10 kilogrammes de carbonate de sodium. Quand le produit intermédiaire est formé on y verse alors une solution alcaline de 36 kilogrammes d'acide amidonaphtoldisulfonique H. On isole le colorant à la manière ordinaire. Il teint en bleu le coton non mordancé.

Procédé de fabrication de matières colorantes bleues à noires contenant du soufre, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283814. — 25 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — En chauffant les diphénylaminesmono ou disulfo para substituées avec du soufre et du sulfure de sodium, on peut obtenir des matières colorantes bleues ou noires. On peut employer l'acide diamidodiphénylaminemonosulfonique (Br. all., n° 86250) ainsi que les acides diamidodiphénylaminedisulfonique et oxyamidodiphénylaminesulfonique. Ce dernier s'obtient en chauffant 260 parties d'acide paraamidonitrochlorobenzènesulfonique, 110 parties de paraamidophénol et 136 parties d'acétate de soude dans 1 000 parties d'eau pendant six à huit heures au bain-marie. Il se forme d'abord l'acide oxynitrodiphénylaminesulfonique qui, en acidulant, se sépare sous forme d'un précipité jaune difficilement soluble dans l'eau; pourtant la séparation n'est pas nécessaire pour la transformation subséquente; on peut réduire la solution obtenue avec du fer. Quand la réduction est terminée, on neutralise par du carbonate de sodium, on filtre pour séparer le fer, on acidule et on précipite par un acide. On obtient l'acide oxyamidodiphénylaminesulfonique qui se sépare sous forme cristalline insoluble dans l'eau. Pour obtenir l'acide diamidodiphénylamidodisulfonique, on fait bouillir, pendant six heures au réfrigérant : 200 parties d'acide paranitrochlorobenzènesulfonique, 50 parties d'acide paraphénylènediaminesulfonique, 100 parties de carbonate de sodium et 1 000 parties d'eau. La solution jaune brunâtre est précipitée par l'acide; on réduit par l'acide acétique et le fer, on précipite le fer par le carbonate de sodium, on filtre et précipite l'acide diamidodisulfonique par l'acide chlorhydrique; il se sépare sous forme de précipité grisâtre.

Description. — Pour préparer la matière colorante, on opère de la façon suivante : 1 partie d'acide oxyamidodiphénylaminesulfonique est chauffée avec 1 partie de soufre et 5 parties de sulfure de sodium à 180° C.-220° C., jusqu'à ce que la fusion, après dégagement d'acide sulfhydrique, soit solide et sèche. On peut se servir de la fonte directement pour la teinture. Elle est facilement en vert, et teint le coton en vert faible, qui passe au bleu foncé, en la traitant par un oxydant tel que chromate, persulfate, bioxyde d'hydrogène. La solution aqueuse de la fonte laissée en repos vire au rouge, puis au brun, puis au bleu.

Production de nouveaux colorants bleus, verts et noirs de la série naphtalénique, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 283476. — 28 novembre 1898. — 2 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'acide sulfurique fumant le leucodérivé obtenu d'après le brevet n° 279782, du 15 juillet 1898, en réduisant le produit intermédiaire soluble qui se forme dans la préparation de la naphtazarine. Traitement de ce sulfoleucodérivé par réduction. Production d'un acide sulfonique de la naphtazarine par chauffage du sulfodérivé ci-dessus avec des acides

minéraux en solution aqueuse. Production de colorants verts naphtaléniques en chauffant le sulfoconjugué avec des amines aromatiques. Transformation des colorants verts en sulfodérivés. Préparation de matières colorantes bleues en chauffant le sulfoconjugué avec amines aromatiques à une température modérée.

Description. — 10 kilogrammes du leucodérivé du br. 279782, 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 23 $^0/_0$ d'anhydride sont chauffés pendant deux heures à environ 100° C. : On verse la fonte sur 2.000 kilogrammes d'eau glacée et on précipite la matière colorante par le chlorure de sodium. Aiguilles bleu indigo. On traite par des réducteurs tels que le sel d'étain et l'acide chlorhydrique ou l'hydrosulfite, pour obtenir un leucodérivé qui est en aiguilles grises et qui teint également la laine en bleu pur; 2° Faire bouillir pendant une demi-heure 10 kilogrammes du colorant précédent avec 500 litres d'eau, 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B. La solution bleue tourne au rouge fuchsine, on précipite par le chlorure de potassium. Teint la laine non mordancée en nuances rouge brun, qui passe au noir par le chromate, très solides; 3° Faire bouillir pendant une demi-heure 10 kilogrammes du colorant, 100 kilogrammes d'aniline, 40 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline. La fonte vire au vert. On verse dans 2 000 litres d'eau additionnée de 500 kilogrammes d'acide chlorhydrique : on filtre pour séparer le précipité. Enfin, on fait cristalliser dans l'acide acétique glacial. 10 kilogrammes de ce vert sont traités par 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., à une température de 30° à 40° C. On verse la fonte dans 1 000 litres d'eau et on précipite par le chlorure de sodium. 10 kilogrammes du colorant bleu soluble sont dissous dans 500 litres d'eau bouillante additionnée de 20 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline. On fait bouillir pendant deux heures. On laisse refroidir et le produit cristallise en petites aiguilles.

Production d'un thiodérivé du toluène teignant directement le coton, par Vidal, rep. par Thirion. — (Br. 283570. — 30 novembre 1898. — 6 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du benzolazoparacrésol avec du soufre et de la soude ou du sulfure de sodium et du soufre.

Description. — On prend : benzolazoparacrésol, 30 kilogrammes; soude caustique, 40 kilogrammes; soufre, 8 kilogrammes. On chauffe à 180-190° C. Après distillation de l'aniline, on élève progressivement la température à 240° C. et l'on maintient pendant six à huit heures. Masse noire soluble dans l'eau en violet foncé. Le produit précipite par les acides et teint le coton directement avec des nuances brun foncé sans oxydation.

Procédé pour la fabrication de colorants tirant sur le coton, par Société Farbenfabriken vormals Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 283188. — 19 novembre 1898. — 20 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des colorants tirant sur le coton, en chauffant avec des agents sulfurants tels que soufre et sulfure alcalin ou polysulfure, soufre et alcalis ou susbtances agissant de même façon en présence du zinc ou de composés de zinc, l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline, leurs sulfoconjugués. Les azodérivés prenant naissance par combinaison de diazos avec les acides $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, ou $\alpha_1\alpha_4$ chloronaphtolsulfonique.

Description. — Mélanger dans une marmite en fer 20 kilogrammes de chlorure de zinc sec, 132 kilogrammes d'une pâte d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\alpha_1\beta_2$ disulfonique à 38 $^0/_0$, 60 kilogrammes de soude caustique de densité 1,3, 87 kilogrammes de sulfure de sodium et 82 kilogrammes de soufre. On chauffe à 200° C. jusqu'à solidification, puis on ferme la marmite et on chauffe quatre heures à 240° C. On obtient ainsi une masse noire bleuâtre pulvérulente, qui teint directement le coton en bain bouillant additionné de chlorure de sodium ou de chlorure de sodium et carbonate de calcium.

Procédé pour la fabrication de l'acide diamidodiphénylaminedisulfonique et de matières colorantes azoïques qui en dérivent, par Société Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283216. — 21 novembre 1898. — 20 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de production de l'acide diamidodiphénylaminedisulfonique consistant à faire agir l'acide p. phénylènediaminesulfonique sur l'acide nitrochlorobenzènesulfonique pour obtenir l'acide diamidonitrodiphénylaminedisulfonique, et à transformer ce dernier au moyen des réducteurs en acide diamidodiphénylaminedisulfonique. Production de matières colorantes azoïques noires tirant directement sur coton, consistant à combiner le dérivé tétrazoïque de l'acide diamidodiphénylaminedisulfonique avec 2 molécules d'acide amidonaphtol Cr., à rediazoter le colorant pour le transformer en tétrazo et copuler ce dernier avec 2 molécules de métaphénylènediamine. Colorant violet par combinaison du tétrazo de l'acide diamidodiphénylaminedisulfonique avec 2 molécules de métaphénylènediamine ou métatoluylènediamine.

Description. — *Exemple :* 150 kilogrammes d'acide paraphénylènediaminesulfonique, 200 kilogrammes d'acide paranitrochlorobenzènesulfonique, 100 kilogrammes de carbonate de soude, 1 000 litres d'eau. On chauffe six heures au réfrigérant ascendant, puis on précipite l'acide amidonitrodiphénylaminedisulfonique par l'acide chlorhydrique. On filtre, presse, et on réduit à la manière ordinaire par le fer et l'acide acétique. Puis on précipite l'acide amidé par un acide minéral.

Description. — Pour préparer par exemple une matière colorante noire de la constitution suivante :

Acide diamidodiphénylaminedisulfonique, acide amidonaphtolsulfo Cr., méta-phénylènediamine, 35,9 kil. d'acide diamidodiphénylaminedisulfonique sont dissous dans 24 kilogrammes de soude caustique à 40° B. et 1 000 litres d'eau, puis on ajoute 13,8 kil. de nitrite. Le tout est introduit lentement dans 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 22° B., dilués dans 200 litres d'eau glacée. Le tétrazo jaune difficilement soluble qui se forme de suite est introduit dans une solution de 48 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique Cr. dans 40 kilogrammes de carbonate de soude et 1 000 litres d'eau. On obtient alors un colorant violet qui reste dissous. On rediazote par addition de 70 kilogrammes d'acide chlorhydrique (la couleur vire au bleu) et ensuite 13,8 kil. de nitrite. On ajoute en dernier lieu

22 kilogrammes de métaphénylènediamine dissous dans 500 litres d'eau. On obtient une matière colorante noire.

Production de colorants disazoïques secondaires en partant des amidophénols halogénés ou de leurs sulfos, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 283400. — 25 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Production de colorants disazoïques secondaires teignant de noir violet à noir bleu au moyen des dérivés halogénés de l'orthoamidophénol et de leurs sulfos tels que l'orthophénolparachloré ou orthoparadichloré et l'orthoamidophénol-parasulfoné-o-chloré, consistant à copuler leurs diazos avec l'α-naphtylamine ou ses acides sulfonés servant à préparer des produits intermédiaires rediazotables, à rediazoter ces derniers et à les combiner avec des chromogènes tels que α_1 naphtol α_2 ou α_3 sulfonique, β-naphtol, les acides β_1 naphtol, β_3 sulfonique, β_1 naphtol, β_2-β_3 disulfonique, α_1 naphtylamine et les acides dioxynaphtalinedisulfoniques, l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtalinesulfonique.

Description. — Pour préparer l'acide amidonaphtolsulfoniquechloré correspondant à l'acide nitroamidophénolsulfonique I, du brevet 280631, du 25 juillet 1898, de constitution:

OH
Cl — [noyau benzénique] — AzH^2
SO^3H

on traite le diazo du dit acide en solution chlorhydrique par le cuivre pulvérulent suivant la méthode de Gattermann et en réduisant l'acide chloronitrophénolsulfonique formé.

Pour préparer un colorant de p. chloroamidophénol + α_1 naphtylamine $\beta_3\beta_4$ sulfo + naphtylamine, on prend 7 kilogrammes de nitrite de sodium avec quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour transformer 18 kilogrammes de chlorhydrate de parachloro-ortho-amidophénol en diazo qui, peu soluble, se sépare. On verse ensuite dans une solution aqueuse de 24,500 kil. d'α-naphtylamine β_3–β_4 monosulfonate de sodium. On mélange et l'on chauffe à 45°-55° C. et agite pendant douze heures jusqu'à disparition du diazo. Après refroidissement, on filtre, le colorant intermédiaire se sépare sous forme d'une poudre violette à reflets verts. On rediazote, après dissolution dans la soude caustique étendue, par nitrite et acide chlorhydrique; le diazo brun se sépare en grande partie. Après que la réaction est terminée, on verse dans la liqueur une solution aqueuse de 18 kilogrammes de chlorhydrate d'α-naphtylamine, puis on alcalinise avec du carbonate de sodium et on précipite le colorant de a liqueur bouillante avec du chlorure de sodium. On opère de même avec l'orthoamidophénoldichloré.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Manufacture de matières colorantes vertes pour laine, par le Dr Hugo Weil, à Bâle. — (Br. anglais 2503. — 31 janvier 1898. — 14 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Colorants obtenus en condensant 1 molécule de paranitrobenzaldéhyde-orthosulfonique ou la parachlorebenzaldéhyde-orthosulfonique avec 2 molécules d'éthylbenzylaniline et introduisant un autre groupe sulfonique dans la molécule et oxydation de la leucobase.

Description. — L'auteur a investigué les colorants du triphénylméthane dérivés de l'acide p-nitrobenzaldéhyde orthosulfonique inconnus jusqu'alors. (Il est à remarquer, toutefois, que quelques-uns ont été décrits dans les brevets anglais 21825, du 23 septembre 1897, et 19904, du 30 août 1897 (1), ainsi que dans les deux brevets suivants.)

Il est arrivé aux conclusions suivantes :

On obtient des matières colorantes très solides et très intenses en condensant l'aldéhyde p-nitréeorthosulfonée avec l'éthyl ou la méthylbenzylaniline à condition : 1° que la molécule du colorant ne renferme pas plus de deux groupes sulfonés ; 2° qu'elle renferme deux groupes benzyle ; 3° qu'un seul des groupes benzyle soit sulfoné.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par A. G. Green, R. Lévy e la Clayton aniline Co Ltd, Manchester. — (Br. anglais 2326. — 28 janvier 1898. — 14 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes du bleu au bleu-vert de la série du triphénylméthane caractérisées par la présence d'un groupe alkyloxy, amido ou halogène dans la position para et un groupe sulfonique en ortho par rapport au carbone central dans le noyau non quinoïde :

1° En partant des dérivés nitrés correspondants, par réduction, diazotation, etc. ; 2° condensation de la parachloro orthosulfobenzaldéhyde avec la diméthyle ou diéthylaniline, monoéthylorthotoluidine, benzyléthylaniline ou leurs acides sulfoniques et oxydation de la leucobase.

Description. — Par condensation de la paranitrobenzaldéhyde orthosulfonée avec les amines tertiaires ou leurs acides sulfonés, on obtient des nitro-sulfoleucobases de matières colorantes, bleues ou vertes, solides aux alcalis (2). Le groupe nitré de ces molécules peut être réduit et le groupe amidé, à son tour, peut être remplacé par OH, OR, Cl, Br, etc. Toutes ces matières colorantes ainsi obtenues, sauf celles contenant un groupe hydroxyle, sont solides aux alcalis.

Pour la préparation des dérivés amidés, on peut réduire les nitroleucobases ou bien condenser la para-amidobenzaldéhyde ortho-sulfonée avec des amines secondaires ou tertiaires.

Pour les dérivés hydroxylés, on peut diazoter les amidoleucobases, bouillir avec de l'eau et condenser la paraoxy-benzaldéhyde ortho-sulfonée avec les amines tertiaires. Par éthérification du groupe

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, pp. 256, 258.
(2) Voir *Moniteur scientifique, ibid.*

OH, on obtient les dérivés alkyloxy. Quant aux leucobases chlorées, elles s'obtiennent en partant des amidoleucobases, que l'on soumet à la réaction de Sandmeyer ou bien encore par condensation de l'aldéhyde parachloro-orthosulfonée avec les bases tertiaires.

Exemples. — Préparation des amidoleucobases.

A. Par réduction des dérivés nitrés au moyen de zinc en poudre et d'un acide ou du sulfite neutre de soude, du bisulfite de soude ou d'un autre réducteur.

B. La paranitrobenzaldéhyde orthosulfonée est réduite par du bisulfite. 400 parties en volume d'une solution de p-nitrobenzaldéhyde-orthosulfonée à 8 % sont bouillies pendant 2 heures avec une solution de 190 parties en poids de bisulfite de soude, la solution est acidifiée avec 135 parties en poids d'acide sulfurique et bouillie jusqu'au départ complet de l'acide sulfureux, la solution ainsi obtenue est diluée à 400 parties en volume et bouillie pendant 15 heures avec 40 parties en poids de diméthylaniline ou avec 85 parties d'éthylbenzylaniline sulfonate de sodium. Dans ce dernier cas, on obtient une leucobase soluble qui, oxydée, donne une matière colorante teignant la laine en bleu-rougeâtre solide aux alcalis.

Manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées, par A. G. Green, Lévy et la Clayton aniline Co Ltd, à Manchester. — (Br. anglais 4045. — 17 février 1898. — 7 janvier 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation des dérivés suivants du stilbène :

Paradichlorstilbèneorthodisulfoné, paradiéthoxystilbènedisulfoné, acide stilbène-paradisulfinique-orthodisulfonique, acide stilbènetétrasulfonique, etc., par remplacement du groupe amidé de l'acide diamidostilbènedisulfonique au moyen de la réaction de Sandmeyer ;

2° Oxydation de ces composés au moyen du permanganate de potasse en dérivés parasubstitués de l'orthosulfobenzaldéhyde ;

3° Condensation de ces aldéhydes avec des bases tertiaires et oxydation des leucobases ainsi obtenues.

Description. — Les dérivés du stilbène orthodisulfoné sont oxydés par le permanganate en aldéhydes correspondantes.

$$R.C^6H^3(SO^3H)CH = CH - C^6H^3(SO^3H)R + O^2 = 2C^6H^3(SO^3H)R.CHO$$

La réaction est presque quantitative.

Tous ces dérivés du stilbène sont obtenus en partant de l'acide diamidostilbènedisulfonique par diazotation et application de la réaction de Sandmeyer, puis ils sont oxydés par le permanganate à froid. C'est ainsi qu'on obtient la parachloro-orthosulfobenzaldéhyde, paracyano-orthosulfobenzaldéhyde, paraéthoxy-orthosulfobenzaldéhyde, etc., qui toutes fournissent, avec les bases tertiaires, des leucobases de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis.

Procédé pour la préparation d'une matière colorante noire, par Dahl et Co, à Barmen. — (Br. anglais 13167. — 13 juin 1898. — 11 mars 1899.)

Objet du brevet. — Réparation d'un colorant noir pour coton par fusion de l'acide dinitrodiphénylamine monosulfonique avec du soufre et du sulfure de sodium vers 150-250° C.

Description. — L'acide sulfonique en question s'obtient en faisant bouillir pendant quelques heures de l'acide sulfanilique avec du dinitro-chlorbenzol en solution aqueuse. Pour la conversion de cet acide dinitrodiphénylamine sulfonique en colorant noir on opère ainsi :

Exemple : 60 kilogrammes de sulfure de sodium $Na^2S + 9H^2O$ sont fondus dans une marmite en fer avec 5 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes de dinitrodiphénylamine monosulfonique. Lorsque la réaction, qui est violente au début, s'est calmée, on ajoute 8 kilogrammes de soufre et la masse est chauffée à 160° C jusqu'à ce que la fonte soit solide, la température est alors élevée à 200-260° C. La masse redevient fluide et l'opération est terminée lorsque la masse est de nouveau devenue solide.

La matière colorante teint le coton non mordancé en noir solide.

Remarque. — Ce colorant appartient à la même série que le noir immédiat qui s'obtient en fondant la dinitro oxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins (1).

Manufacture de nouvelles matières colorantes teignant sur mordants, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 10597. — 9 mai 1898. — 11 mars 1899.)

Objet du brevet. — Traitement du produit intermédiaire qui se trouve dans la fonte de naphtazarine, par des composés phénoliques.

Description. — Dans le traitement de la dinitronaphtaline 1,5 avec de l'acide sulfurique fumant, pour la production de naphtazarine, il se forme un produit intermédiaire, lequel est capable de se combiner avec les phénols pour donner des matières colorantes nouvelles.

Exemple : On prépare une fonte de naphtazarine à la manière ordinaire, et on ajoute environ 50 parties de phénol à 1000 parties de la fonte obtenue avec 50 parties de dinitronaphtaline. On mélange pendant 24 heures tout en élevant lentement la température à 50° C ; en prenant des échantillons on peut suivre la réaction ; lorsqu'un échantillon versé dans l'eau glacée forme une solution verte, la masse est versée dans l'eau glacée. On filtre la dissolution qui laisse ensuite déposer la nouvelle matière colorante sous forme de cristaux foncés qui teignent la laine chromée en noir verdâtre.

Méthode pour teindre les tissus mi-laine avec des colorants azoïques basiques sur bain acide, par Meister, Lucius et Bruning à Hœcht s/Mein. — (Br. anglais 10596. — 9 mai 1896. — 11 mars 1899.)

Description. — Cette méthode consiste à produire des *shot effects*, c'est-à-dire à teindre la laine et le coton en nuances différentes.

Si dans la teinture avec les colorants *Janus* on ajoute au bain des acides organiques tels que : acétique,

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1899, brevets, page 32.

lactique, tartrique, etc., mais pas de sel marin ni de sel de Glauber, l'affinité de ces colorants pour le coton est telle que le coton est teint tandis que la laine reste blanche ou à peu près, surtout si le bain a été maintenu à une température plus basse que le point d'ébullition. Mais si le bain de teinture renferme à côté d'un colorant Janus un colorant acide, celui-ci se fixe sur la laine et l'on peut avoir ainsi la laine et le coton teints en nuances différentes ou non suivant que la nuance du colorant acide est différente ou bien est la même que le colorant Janus employé.

Exemple : Effet *rouge-vert sur 20 kilogrammes de tissu mi-laine.* — On prépare le bain avec environ 600 litres d'eau, suffisamment d'acide oxalique pour neutraliser les carbonates et 2 kilogrammes d'acide acétique, 100 grammes de Bleu Patenté V et 60 grammes de jaune de naphtol S.

Le tissu est introduit à la température de 60° C, puis le bain amené à l'ébullition et maintenu pendant 3/4 d'heure à 1 heure. On laisse ensuite refroidir à 70° C, on ajoute 100 grammes de Rouge Janus B et teint pendant 1 heure à cette température.

Nouveau procédé pour préparer des dérivés hydroxylés de la série aromatique, par Farbenfabriken, Bayer et Cº à Elberfeld. — (Br. anglais 10590. — 9 mai 1898. — 11 mars 1899.)

Objet du brevet. — Lorsque l'anhydride acétique réagit sur la benzoquinone en présence ou non d'acétate de soude, on sait que l'on obtient l'éther diacétylé de l'hydroquinone (1). Mais si la réaction se fait en présence d'un agent deshydratant tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc., le résultat est tout différent ; il se forme les triacétates d'hydroxyhydroquinone qui sont aisément saponifiés.

Exemple : 15 kilogrammes de quinone sont introduits lentement dans un mélange formé de 45 kilogrammes d'anhydride acétique et environ 1 litre d'acide sulfurique en ayant soin de ne pas dépasser 50° C. La masse est ensuite versée dans l'eau et le dérivé triacétylé se sépare sous forme d'huile qui ne tarde pas à se solidifier. Par saponification avec de l'acide chlorhydrique dilué on obtient l'hydroxyhydroquinone.

La réaction peut s'exprimer par

$$C^6H^4O^2 + 2 \begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix} \Big> O = CH^3COOH + C^6H^3 \Big< \begin{matrix} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{matrix}$$

Préparation de composés diazotables ou non diazotables en partant des monamines aromatiques primaires et des diamines aromatiques et des matières colorantes qui en dérivent, par Maurice Prudhomme. — (Br. anglais 9435. — 23 avril 1898. — 11 mars 1899.)

Objet du brevet. — Transformation des monamines en nouveaux produits solubles dans l'eau et incapables d'être diazotés, par l'action de la formaldéhyde et du bisulfite de soude ou l'acide sulfureux. Les diamines par le même traitement donnent des dérivés ne contenant plus qu'un seul groupe diazotable et pouvant fournir des colorants azoïques.

Description. — L'auteur a déjà montré que les colorants basiques amidés sont susceptibles de se transformer en colorants acides lorsqu'on les traite par l'aldéhyde formique et du bisulfite (2). La même réaction s'applique aux amines aromatiques ; les diamines fournissent des composés dont la diazotabilité n'est que moitié tandis que les monamines donnent des composés qui ne se laissent plus diazoter.

La benzine donne un dérivé susceptible de se diazoter et de se combiner aux amines ou aux phénols pour fournir :

Avec le sel R un bleu-violet.
Avec l'acide naphtionique, un orange.
Avec l'acide G (amidonaphtol sulfonique), un noir.
Avec l'acide de Schæffer, un grenat.
Avec l'acide H, un bleu.
Avec l'acide chromotropique, un violet.
Avec l'acide salicylique, un jaune vert.

Manufacture d'acides ortho et paranitrobenzylanilinesulfoniques, par les Farbwerke Meister Lucius et Bruning à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 11003. — 13 mai 1898. — 18 mai 1899.)

Objet du brevet. — Préparation des acides sulfoniques par l'action d'acide sulfurique fumant sur les ortho et paranitrobenzylanilines.

Description. — Dans le brevet anglais 15890 de 1897 (3) on a décrit la méthode de préparation de ces acides sulfoniques en faisant réagir l'acide sulfanilique sur le mélange obtenu en chlorurant un nitrotolnol. Mais l'acide sulfanilique étant d'un prix assez élevé les auteurs ont cherché si ces mêmes acides nitrobenzylanilinesulfoniques ne pourraient pas s'obtenir par sulfonation des nitrobenzylanilines résultant de l'action de l'aniline sur le mélange formé lors de la chloruration partielle d'un nitrotoluol.

La nitrobenzylaniline possède la formule générale

$$\underset{(I)}{\langle AzO^2 \rangle} - CH^2 - AzH - \underset{(II)}{\langle \quad \rangle}$$

et il est impossible de prévoir de quel côté le groupe sulfonique viendra se substituer. L'expérience a montré qu'il vient se placer dans le noyau II et que l'on obtient des acides nitrobenzylanilinesulfoniques qui par oxydation et saponification fournissent des nitrobenzaldéhydes.

(1) Bushka. — *Berichte*, 14, page 1327 ; et Sarrauw, *Annalen*, 209, page 127-129.
(2) *Moniteur Scientifique*, 1898. Brevets, pages 210 et 217.
(3) *Moniteur Scientifique*, 1898, brevets, page 216.

La sulfonation doit être effectuée avec les plus grandes précautions, spécialement lorsqu'on emploie de l'acide fumant, car il peut y avoir décomposition avec explosion ; avec le monohydrate la sulfonation est lente, il faut très longtemps pour qu'elle soit complète.

Remarque. — Il semble en somme que la sulfonation de ces nitrobenzylanilines ne soit pas très facile et on se demande si ce procédé offre quelque avantage sur celui dans lequel on emploie de l'acide sulfanilique facile à préparer.

Manufacture de colorants dérivés de l'acide picramique, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning. — (Br. anglais 11437. — 19 mai 1898. — 18 mars 1899.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide diazopicramique avec les acides 1. 4 naphtolsulfonique, 2. 3. 6, 1. 3. 6, 1. 3. 8 naphtoldisulfonique 1. 8. 4, 2. 8. 6 dioxynaphtaline monosulfonique, 2. 8. 6, 2. 3. 7, 1. 8. 4, amidonaphtolsulfonique, 1. 8. 3. 6, 2. 8. 3. 6 amidonaphtoldisulfonique.

Description. — La méthode de préparation de ces combinaisons n'offre aucune particularité. L'acide diazopicramique combiné à l'acide amidonaphtol disulfonique H. (1. 8. 3. 6) en solution alcaline donne un produit qui teint la laine en noir et les teintures après traitement au bichromate deviennent vert foncé solide au lavage et au foulon.

Manufacture d'acides penta et hexaoxyanthraquinonedisulfoniques, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein. — (Br. anglais 11643. — 23 mai 1898. — 18 mars 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de deux nouveaux acides pentaoxyanthraquinonedisulfoniques par traitement en solution sulfurique des deux acides tétraoxyanthraquinonedisulfoniques par du bioxyde de manganèse ou de l'acide nitrique en quantité théorique,puis oxydation ultérieure de ces acides pentaoxyanthraquinonedisulfoniques en acides hexaoxyanthraquinonedisulfoniques.

Description. — Dans le brevet anglais 6533 de 1898 (1) on a décrit deux nouveaux acides tétraoxyanthraquinonedisulfoniques isomériques obtenus par oxydation de l'acide diamido anthraflavine disulfonique et iso anthaflavinedisulfonique. Ces acides tétraoxyanthraquinonedisulfoniques sont susceptibles de se transformer par oxydation en acides penta et hexaoxyanthraquinonedisulfoniques pour la préparation des hexa-oxydérivés il n'est pas nécessaire d'isoler le produit pentahydroxylé intermédiaire. Les deux acides pentaoxyanthraquinonedisulfoniques teignent la laine sur bain acide ou rouge qui vire au bleu pur par traitement au fluorure de chrome. Les nuances obtenues avec les deux isomères sont très voisines. Les acides hexa-oxyanthraquinonedisulfoniques teignent la laine sur bain acide en rouge qui vire aussi au bleu par traitement au fluorure de chrome.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés de l'aniline et de la naphtylamine et de matières colorantes, par Read Holliday and Sons, J. Turner et Harry Deau à Huddersfield. — (Br. anglais 11736. — 24 mai 1898. — 25 mars 1899.)

Objet du brevet. — 1° Production d'acides chloro-amidosulfoniques par nitration et réduction des acides chlorobenzinesulfoniques 1. 4 et 1. 3 des acides chloronaphtalinesulfoniques 1. 5, 1. 2, et 1. 8, des acides chloronaphtalinedisulfoniques 1. 3. 6 et 1. 2. 4.

2° Combinaison des diazodérivés de ces composés amidés avec des amines ou des phénols.

3° Combinaison des dérivés tétrazoïques avec 2 molécules des acides amidochlorosulfoniques cités ou bien avec 1 molécule de ces acides et 1 molécule d'une amine ou d'un phénol.

Exemple : Préparation d'acide chloro-sulfanilique.

On dissout 100 parties de parachlorobenzinesulfonique dans 300 parties d'acide sulfurique et du nitre en laissant couler lentement un mélange de 40 parties d'acide sulfurique et de 40 parties d'acide nitrique à 80 $^0/_0$ AzO^3H et maintenant la température en dessous de 30° C. Après quelques heures on verse dans l'eau et on réduit avec de la tournure de fer. Lorsque la réduction est terminée, on ajoute de la chaux pour enlever le fer et l'excès d'acide, puis on transforme le sel de calcium de l'acide chlorosulfanilique en sel de sodium. En concentrant la solution du sel sodique et en y ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique l'acide chloro-aniline sulfonique se précipite sous forme cristalline.

Le dérivé diazoïque de cet acide chlorosulfonique combiné à l'acide dioxynaphtalinedisulfonique 1. 8. 3. 6 (acide chromotropique) donne un colorant rouge-bleuâtre pour laine.

Perfectionnement dans la préparation de colorants, par Henri Raymond Vidal. — (Br. anglais 13797 pris sous la convention internationale, date du brevet français, 27 novembre 1897, date du brevet anglais, 21 juin 1898. — 18 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le soufre sur les composés azoïques obtenus par combinaison du diazobenzol avec la résorcine ou la dioxy-naphtaline, ou bien sur les amido et diamido-dioxybenzène et dioxynaphtalines obtenus par réduction des azoïques mentionnés plus haut, la réaction du soufre se faisant en présence de sulfure de sodium.

Description. — Exemple : on chauffe pendant 5 heures à 220-280° C (*dans une marmite en fer munie d'un agitateur*).

21,5 kilogrammes de benzène-azorésorcine avec
30 kilogrammes de sulfure de sodium
8 kilogrammes de soufre.

Pendant l'opération on ajoute de l'eau de temps en temps jusqu'à ce que la réduction de l'azoïque soit complète, on laisse alors la masse se solidifier, puis on la pulvérise ; elle teint le coton non mordancé en nuance foncée.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1899, brevets, page 30.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour rendre solubles les substances albumineuses et pour la préparation de produits albumineux solubles, par Bremer, rep. par Stutz, rue Notre-Dame des Victoires, 48, Paris. — (Br. 278725. — 9 juin 1897. — 29 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les matières albuminoïdes quelconques finement broyées à l'action de solutions d'ammoniaque ou de combinaisons ammoniacales faciles à enlever, telles que le carbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi des solutions ammoniacales contenant une quantité suffisante d'ammoniaque ou de carbonate pour fixer l'albumine et la transformer en albuminate, et cela sous pression de deux atmosphères et à une température élevée jusqu'à dissolution de l'albumine. On évapore ensuite à sec d'abord au bain marie et dans le vide, c'est-à-dire qu'il faut, pour sécher ou évaporer, éviter soigneusement, dès que l'excès d'ammoniaque n'existe plus, toute chaleur superflue, capable de dépasser la température de coagulation des combinaisons albumineuses, sans quoi la combinaison deviendrait insoluble. La température à laquelle on opère sous pression est de 120° C., mais elle peut être plus élevée et la pression plus forte que 2 atmosphères ; dans ces cas, l'opération est plus rapide.

Description. — 1° Diviser très finement au moyen d'une machine à hacher, 10 kilogrammes d'os et de viande débarrassée, autant que possible, de la graisse, puis, traiter par l'eau pour en retirer l'extrait de viande et par l'alcool chaud pour en enlever la matière grasse. Le résidu de viande ainsi obtenu est ensuite mélangé à 10 kilogrammes d'eau et un demi-litre d'une solution ammoniacale à 10 % et chauffé dans un autoclave émaillé muni d'un agitateur à 133° C. et sous 3 atmosphères de pression. Après avoir refroidi au-dessous de 100° C., on dissout et l'on filtre au besoin la solution, pour séparer des impuretés qu'elle pourrait contenir, puis on fait évaporer dans un appareil à vide après avoir ajouté 75 grammes d'hydroxyde de sodium et, enfin, on l'étale sur des plaques pour sécher entièrement à 35° C., ou bien on sèche sur des plaques la dissolution albumineuse évaporée en consistance d'extrait. On pourra, si l'on veut, reprécipiter la solution par de l'alcool ou de l'éther et comprimer le précipité à la presse, puis on fera sécher à 35°.

2° 10 kilogrammes de cacao dégraissés et réduits en poudre sont mélangés avec 2 litres d'une solution à 40-50° de soude ou une quantité correspondante de carbonate alcalin et environ 50 grammes de gaz ammoniac (environ 500 grammes de solution de gaz ammoniac à 10 %), on chauffe une heure et demie, en agitant comme ci-dessus; 3° On mélange de l'alemonat du commerce, qui contient 12 % de substance azotée, insoluble dans l'eau, ce qui correspond à 75 % d'albumine végétale insoluble dans l'eau, à la moitié de son poids d'une solution ammoniacale à 10 % et on opère comme précédemment.

Fabrication perfectionnée de produits organiques de prix au moyen des plantes marines (Algues), par Krefting, rep. par Baudart. — (Br. 278749. — 10 juin. — 29 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les solutions d'herbes marines à l'action d'un courant électrique et à rendre conducteur l'électrolyte par un sel tel que le chlorure ou le sulfate de sodium.

Procédé de fabrication d'un nouveau produit au moyen de la saligénine, par Société Apotheka Ludwig Sell et Cie, rep. par Chassevent. — (Br. 278828. — 13 juin. — 3 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer un produit de condensation de la saligénine avec le tannin de chêne, de quinquina et de châtaigner.

Description. — On fait chauffer à 90° C. 1 partie en poids d'un tannin physiologique, c'est-à-dire un tannin qui ne donne pas d'acide gallique avec les acides dilués, avec 20 parties d'acide chlorhydrique à 5 %, jusqu'à dédoublement du tannin en acide tannique et glucose. On ajoute 3,8 p. de salicine jusqu'à ce qu'il se produise une réaction sur la saligénine. Il se fait un corps bien résineux formé par le tannin et la saligénine et la solution incolore résiduelle renferme de la saligénine, du glucose et de la salicine non décomposée. Il est nécessaire d'employer un excès de salicine. Avec 1 partie de tannin et 3,8 p. de salicine, on obtient 70 % environ de produit. Ce dérivé est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, le pétrole, la ligroïne, les acides dilués, l'éther, en partie soluble dans l'acétone, facilement dans l'alcool, l'alcool méthylique, dans l'acide acétique à 50 % d'où l'eau le précipite sans altération. Il réduit énergiquement la liqueur de Fehling, il se dissout dans les alcalis, et est précipité par les acides.

Colle hydrofuge, par Blanc, rue de Rome, 82, Marseille. — (278835. — 17 juin. — 3 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'une colle à base de dextrine et de silicate.

Description. — On prend : eau, 1 partie; dextrine, 2 parties; silicate, 1 partie. On emploie à froid.

Perfectionnements apportés à la fabrication des jus ou extraits destinés à la tannerie ou à la teinture, par Société Corse pour le traitement des bois, rep. par Assi et Genès. — (Br 278908. — 15 juin. — 4 octobre 1898.)

Objet du brevet. — 1° Clarification des jus tannants ou tinctoriaux par l'emploi de graines légumineuses ou de touraillons d'orge, etc., réduits en poudre; 2° Clarification par formation d'un sulfure insoluble au sein de la liqueur.

Préparation de bases aromatiques à l'aide du sesquihydrochlorure de l'acide cyanhydrique, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 278951. — 16 juin. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — D'après le brevet français, n° 270334, on peut arriver aux aldéhydes aromatiques en faisant réagir l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique en présence du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures aromatiques. En employant à cette réaction le sesquihydrochlorure d'acide cyanhydrique 2CAzH,3HCl (*Berichte* : 16-309), on arrive aux résultats suivants :

Deux atomes de chlore en présence du chlorure d'aluminium sont remplacés par deux restes d'hydrocarbure, de phénol, etc., et l'on a :

$$\text{C}\begin{cases}\text{H} \\ = \text{AzH} \\ \text{AzH} - \text{CH} - \text{Cl}^2\end{cases} + \text{HCl} + 2\,\text{C}^6\text{H}^6 = \text{C}\begin{cases}\text{H} \\ = \text{AzH} \\ \text{AzH} - \text{CH}\begin{cases}\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\end{cases}\end{cases}\text{H}^2\text{Cl}^2$$

Ce produit intermédiaire, traité d'abord par les alcalis, perd le groupe AzH, qui est remplacé par O et on obtient la formylbenzhydrylamine

$$\text{C}\begin{cases}\text{H} \\ = \text{O} \\ \text{AzH} - \text{CH}\begin{cases}\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\end{cases}\end{cases}$$

Bouilli avec les alcalis, ce dérivé perd le groupe formyle CO et donne la benzhydrylamine :

$$\begin{matrix}\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\end{matrix}\Big\rangle\text{CHAzH}^2.$$

La réaction est analogue avec les bases tertiaires. Ainsi, avec la diméthylaniline, on obtient la leucobase de l'auramine :

$$\begin{matrix}\begin{matrix}\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3\end{matrix}\Big\rangle\text{Az} - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4 \\ \begin{matrix}\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3\end{matrix}\Big\rangle\text{Az} - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^4\end{matrix}\Big\rangle\text{CH} - \text{AzH}^2$$

qui se combine immédiatement avec une troisième molécule de diméthylaniline avec formation de la leucobase du *Violet cristallisé*. Avec les amines tertiaires, la présence du chlorure d'aluminium n'est pas nécessaire.

Description. — Exemple : 1° Mélanger 12 kilogrammes de benzène et 10 kilogrammes de sesquichlorure d'acide cyanhydrique. On introduit à froid 10 kilogrammes de chlorure d'aluminium en ayant soin de refroidir. Le dégagement d'acide chlorhydrique ayant cessé, on verse sur de la glace et le chlorhydrate du produit intermédiaire se sépare sous forme de cristaux incolores. Pour obtenir la benzhydrylamine, on fait bouillir avec de la soude jusqu'à cessation de dégagement d'azote; 2° Chauffer à 130° à peu près cinq heures, 5 kilogrammes de sesquichlorure d'acide cyanhydrique et 15 kilogrammes de diméthylaniline, on verse sur l'eau, on sursature par la soude et on distille dans un courant de vapeur pour enlever la diméthylaniline en excès. Le résidu représente la leucobase du violet cristallisé.

Nouveau procédé pour la préparation d'aldéhydes aromatiques, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. Cert. d'add. au brevet pris le 8 septembre 1897. — (Br. 270334. — 1er juin. — 10 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Production d'oxyaldéhydes aromatiques par l'action de l'acide cyanhydrique sur les phénols ou leurs éthers acides en présence du chlorure d'aluminium. Dans cette réaction, le reste aldéhydique entre en para relativement au groupe hydroxylé. Ainsi, avec le phénol on a :

$$\text{C}^6\text{H}^5.(\text{OH}) + \text{CAzH} + \text{HCl} = \text{HCl} + \text{C}^6\text{H}^4\begin{cases}\text{OH (1)} \\ \text{CH} = \text{Az (4)}\end{cases} = \text{C}^6\text{H}^4\begin{cases}\text{OH} \\ \text{COH}\end{cases}$$

Dans un mélange de 20 kilogrammes de phénol et 20 kilogrammes d'acide cyanhydrique, qu'on peut avantageusement délayer dans un dissolvant approprié, on introduit, à froid, peu à peu, 30 kilogrammes de chlorure d'aluminum, on fait arriver alors, en refroidissant bien, un courant d'acide chlorhydrique; après cinq heures, on porte lentement la température à 40-50° C. On laisse refroidir, puis on verse sur la glace et l'on chauffe au bouillon avec addition d'acide chlorhydrique, on sature de sel marin, on extrait l'aldéhyde au moyen de l'éther, et on sépare l'aldéhyde du phénol qui la souille de la manière connue avec le bisulfite.

Procédé pour la production d'acides oxyanthraquinonesulfoniques, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (278979. — 17 juin. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter les amidoanthraquinones en solution dans l'acide sulfurique fumant, puis à chauffer pour obtenir les acides oxyanthraquinonesulfoniques.

Description. — 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20-40 % d'anhydride sont additionnés de 10 kilogrammes de diamidomonanthraquinone 1 : 5, on ajoute, à la température ordinaire, 10 kilogrammes de nitrite de sodium en poudre en ayant soin de bien agiter; chauffer alors pendant deux heures à deux heures et demie, à 100°-130° C., verser la fonte dans l'eau, précipiter par addition de sel marin. La solution dans l'eau est jaune rougeâtre, dans la soude caustique, rouge bleuâtre. Teint la

laine non mordancée en jaune, on peut remplacer la diamidoanthraquinone 1 : 5 par ses isomères 1 : 3-1 : 8.

Perfectionnements à la fabrication de l'acide sulfurique, par Claude, ingénieur, 2, rue Bérulle, Saint-Mandé (Seine). — (Br. 279156. — 24 juin. — 13 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'oxydation du soufre ou sa transformation en acide sulfurique a lieu au moyen de l'oxygène employé en proportions telles que le mélange d'oxygène et d'acide sulfureux produit renferme un excès d'oxygène par rapport à ce qui est nécessaire pour former l'acide sulfurique. Ce procédé a pour objet de diminuer la grandeur des chambres de plomb, puis d'aider la réaction avec la chaleur dégagée par l'action de l'oxygène sur l'acide sulfureux, dont l'action est plus intense que celle de l'air.

Procédé électrolytique d'oxydation, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 279194. — 25 juin. — 13 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire, au sein même du mélange que l'on veut oxyder, de l'acide chromique et de l'oxygène à l'état naissant. On emploie des électrodes mobiles à nettoyage continu et permettant le renouvellement constant des surfaces de contact avec l'électrolyte. Cette méthode est basée sur la décomposition des chromates neutres.

$$CrO^4Na^2 = Na^2 + CrO^4$$

L'ion Na^2 va à la cathode et l'ion CrO^4 à l'anode pour donner de l'acide chromique, et de l'oxygène se dégage :

$$CrO^4 = CrO^3 + O$$

L'acide chromique se trouvant en contact avec le corps à oxyder donne :

$$2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$$

Description. — L'opération peut se faire dans une cuve divisée en deux compartiments par une cloison poreuse. Les électrodes sont constituées par des disques de charbon comprimé mobiles autour d'un axe, sur lesquels des brosses viennent frotter. Les surfaces de contact des électrodes et de l'électrolyte sont constamment renouvelées et nettoyées. Ainsi, pour obtenir l'aldéhyde anisique, on introduit dans le compartiment positif de la cuve une solution de chromate neutre de sodium, le poids théorique d'anéthol à oxyder et l'on agite le mélange. Dans le compartiment négatif, on introduit une solution faible de soude caustique. On fait passer le courant, l'anéthol est oxydé, on obtient l'aldéhyde anisique.

Procédé de préparation de l'acide sulfurique anhydre, par Compagnie parisienne de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. Cert. d'add. au brevet pris le 14 mai 1898. — (Br. 275927. — 10 juin. — 10 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé modifié ainsi : Immédiatement avant que le gaz, contenant l'acide sulfureux, entre en contact, ou même encore à la sortie du gaz après la formation de l'acide sulfurique, de la vapeur d'eau surchauffée est introduite dans le gaz de réaction. Ceci permet d'abord de faire monter à volonté la température du mélange de gaz.

De plus, on donne, en introduisant de la vapeur, une très grande capacité de chaleur au mélange de gaz, et cela (ce qui est aussi de la plus haute importance), pour un intervalle considérable de température se trouvant encore au-dessus du point de condensation de l'acide sulfurique. En effet, la combinaison de l'anhydride sulfurique et de l'eau, deux corps qui, comme il est connu, peuvent exister à température élevée, l'un à côté de l'autre, sans se combiner, commence à une température qui n'est pas connue au juste, mais qui est bien au-dessus du point de condensation de l'acide sulfurique. La chaleur développée par la combinaison de l'anhydride sulfurique et de l'eau agit contre le refroidissement. Donc, si on travaille en présence de vapeur d'eau, la température du courant chaud, sortant du contact et contenant de l'acide sulfurique, est loin d'être abaissée autant que sans addition de vapeur, tout en transmettant une quantité égale de chaleur au courant affluent. Car, à mesure que la transmission de chaleur a lieu, l'anhydride sulfurique et l'eau se combinent sous forme de vapeur, et la chaleur ainsi dégagée empêche le subit abaissement de la température. Le résultat obtenu par la formation d'acide sulfurique hydraté, due à l'introduction de vapeur d'eau surchauffée, et ayant lieu progressivement à mesure que la chaleur se transmet au courant affluent de gaz, ou bien par la chaleur qui se dégage, est tel que la différence de température à la zone de contact des deux courants de gaz est bien plus grande. En conséquence, un appareil bien plus petit suffira à la transmission de la même quantité de chaleur dans le même laps de temps.

E 0°	——→	A 400°
A 400°	←——	E 500°

Soit un courant de gaz entraîné à 0° dans un système de transmission et devant être chauffé à 400° C. par un contre courant. Ce second courant, s'il entre à 500° en E, et en supposant que les deux courants de gaz aient la même capacité de chaleur, quittera le tuyau en A avec 100° de moins. Aux deux points opposés, les deux courants de gaz ont une différence de température de 100°. La vitesse de la transmission ainsi que l'étendue de la surface nécessaire à la transmission de la même quantité de chaleur, dépendent de la grandeur de la dite différence de température. Plus la différence de température est grande, moins il faut de temps et de surface de contact pour la transmission de la même quantité de chaleur. Or, si on fait entrer dans le courant de gaz transmettant la chaleur, comme c'est ici le cas, de la vapeur d'eau surchauffée à une température d'environ 500°, le fait suivant est à remarquer : Aussitôt qu'une certaine quantité de chaleur est transmise du courant de gaz sortant au courant affluent, la réaction $H^2O + SO^3 = H^2SO^4$ aura lieu, la chaleur dégagée empêche un subit abaissement de la tem-

pérature, et le courant sortant en A gardera, tout en donnant la même quantité de chaleur que dans le premier cas, une température bien plus proche de sa température primitive. Le procédé a lieu à peu près comme l'indique la figure. La différence moyenne de la température est ici de 250° C., tandis qu'elle est de 100° dans le premier cas. En conséquence, dans le dernier cas, la transmission de la même quantité de chaleur aux gaz affluents est environ trois fois plus rapide en employant la même grandeur de surface.

Perfectionnements dans la fabrication des alcalis caustiques au moyen d'alliages de plomb et de métaux alcalins, par Acker, chimiste à East-Orange (E. U. d'Amérique), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 279378. — 1er juillet. — 18 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des hydrates de métaux alcalins au moyen d'alliages de plomb et de métaux alcalins, de réaliser rapidement la conversion et d'obtenir, dans des appareils peu coûteux, un produit pur et concentré sans qu'il soit nécessaire, pour cela, d'évaporer une solution contenant les produits, de renfermer l'hydrogène sous une pression considérable et, en outre, d'assurer au plomb résultant, un état métallique pur, débarrassé de métal alcalin, prêt à servir dans la suite pour fabriquer de nouveaux alliages sans perte appréciable pendant la fonte.

Description. — On traite dans un appareil spécial l'alliage contenant le métal alcalin, pendant qu'il est fondu, au moyen de la vapeur maintenue en contact directement avec cet alliage ; puis on l'écarte de tout contact ultérieur avec la vapeur, en l'empêchant ainsi de s'assimiler ou d'absorber plus d'une très petite partie ou d'un pourcentage insignifiant d'humidité ; on enlève l'hydrate quand il est formé, afin de permettre à la vapeur d'agir sur l'alliage exposé. Ainsi, il se produit une décomposition rapide du métal alcalin de l'alliage et la formation rapide d'un hydrate de métal alcalin, L'hydrogène formé est évacué sans danger et sans permettre l'accès de l'air atmosphérique.

Moyen perfectionné d'épurer les eaux provenant des usines ainsi que l'eau de rivière et les eaux d'égout, par Greig, rep. par Brandon. — (Br. 279415. — 2 juillet. — 18 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Appareil constitué par une série de chambres de décantation closes et une chambre de filtration close chargée de cages amovibles contenant des cendres en guise de milieu filtrant, ces chambres étant respectivement reliées par des tuyaux à branches relevées à des chambres de décantation où se fait l'admission, pour refouler le liquide à épuiser au travers de l'appareil.

Préparation de la baryte caustique au moyen du four électrique, par Perot, chemin des Chartreux, 22, à Marseille. — (Br. 279421. — 6 juillet. — 18 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le sulfate de baryum par l'arc électrique en présence d'un agent oxydant.

Description. — On fait un mélange de sulfate de baryum avec un oxydant tel que l'oxyde de fer dont la proportion peut varier de 5 à 40 % suivant l'allure du four. Cet oxydant a pour but d'éviter la formation de sulfure de baryum ; il suffit de lessiver le résidu pour enlever le baryte caustique.

Procédé d'épuration des eaux salines, par Société Saline Schweitzerhalle von Glenck Kornmann et Cie, à Schweitzerhalle, près Bâle (Suisse). — (Br. 279438. — 4 juillet. — 19 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer les sulfates contenus dans les eaux salines au moyen d'un sel de calcium au lieu d'employer un sel de baryum. La plus grande partie du gypse formé est précipité, mais le reste qui est en solution peut être facilement isolé par addition de chlorure de calcium. La séparation du gypse de l'eau saline est à peu près proportionnelle à la dose de chlorure de calcium additionnée, alors qu'avec une dose quantitative de sels calciques il reste toujours 5 kilogrammes de sulfate calcaire dissous par mètre cube d'eau. 7 kilogrammes de chlorure de calcium ont fait descendre la teneur en gypse jusqu'à 2,5 kil. et l'addition de 28 kilogrammes la réduit à 1,1 kil. à peu près L'agitation favorise beaucoup la séparation du gypse et la réaction, qui s'opère très vite à chaud, avance très lentement à froid. La très petite quantité de sulfate calcique restée en solution pourra être éliminée par un traitement à la whitérite à froid.

Description. — On ajoute le chlorure de calcium à l'eau saline, soit sous forme de solution préparée *ad hoc* ou sous forme d'eau-mère de la préparation de la soude à l'ammoniaque. On en ajoute une quantité calculée pour transformer les sulfates en gypse et de manière à ce qu'il en reste assez pour déplacer le gypse en solution. On mélange, on agite bien, et laisse reposer vingt-quatre heures environ, on décante, filtre et additionne la liqueur de whitérite en agitant vivement et en laissant reposer à froid. Si on évapore l'eau débarrassée du gypse et plus tard du carbonate calcique, il se sépare NaCl exempt de chlorure de calcium ; on évapore jusqu'à ce que le sel calcaire commence à se séparer. On retire l'eau-mère, qui sert comme solution de chlorure calcique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

FIBRES TEXTILES. — TEINTURE. — APPRETS

Procédé de préparation de fibres au moyen de la tourbe. K. A. Zschœner, à Vienne. — (Br. américain n° 610957 du 20 septembre 1898.) (*Chem. Ztg.*)

La tourbe est traitée à la température ordinaire par une lessive alcaline faible, contenant au plus 2 $^0/_0$ d'hydrate, à la température ordinaire et sous une pression obtenue par des pompes, dépassant 1 kilogramme par centimètre carré. On laisse en contact pendant une douzaine d'heures. Après séparation de la première lessive, on reprend l'opération avec une lessive plus faible et termine par un traitement à l'eau pure, sous pression. On traite ensuite, dans le même appareil, par des solutions de chlorures décolorants, lave de nouveau et traite ensuite mécaniquement pour réduire la masse en une pulpe fibreuse propre à la fabrication de papiers grossiers ou de cartons.

Procédé pour charger la soie. L. Hwass, à Krefeld. — (Br. anglais n° 13425 du 31 mai 1897.)

La charge est obtenue en passant la soie alternativement à travers des bains de chlorure d'étain (sel d'étain, pinksalt) et de phosphates solubles, phosphates de sodium, d'ammonium ou phosphates mixtes. On termine par un traitement en silicate de soude.

Procédé de fabrication de soie artificielle, W. P. Dreaper, à Braintree (Essex) et H. K. Tompkins, à West-Dulwich (Surrey). — Br. anglais n° 17901 du 30 juillet 1897.)

Une dissolution de cellulose dans du chlorure de zinc en liqueur concentrée additionnée ou non de sels de terres alcalines est injectée dans un liquide comme l'alcool ou l'acétone qui précipite la cellulose à l'état de fil continu et dissout les réactifs qui l'accompagnent, $ZnCl^2$, $CaCl^2$, etc. On comprime à travers une série d'orifices capillaires et réunit plusieurs des fils élémentaires formés en un seul. Le tube d'où s'échappent les minces filets de solution cellulosique doit être chauffé pour éviter l'obturation des orifices capillaires.

Les fils obtenus sont lavés, teints, séchés ou traités auparavant par des réactifs imperméabilisants.

On peut obtenir des fils colorés en partant de cellulose préalablement colorée ou dissolvant des pigments convenables dans la liqueur chlorozincique.

Pour rendre le fil obtenu moins sensible à l'action de l'eau, on peut ajouter de la gélatine à la solution de cellulose et insolubiliser cette gélatine en ajoutant du tannin ou de l'aldéhyde formique au liquide de précipitation.

L'alcool employé est récupéré par distillation. De même les sels peuvent être retrouvés par évaporation et calcination oxydante.

BREVETS DIVERS

Procédé de préparation de tabac, exempt de nicotine. C. W. Schliebs et Cie, à Breslau. — (Br. allemand 98582 du 18 septembre 1897.)

Les feuilles de tabac fraîches sont mises à ressuer pendant une demi-heure à deux heures dans une étuve humide chauffée vers 37° C. La nicotine dans ces conditions exsude à la surface de la feuille et si, sans attendre que celle-ci se refroidisse, ce qui aurait pour résultat la réabsorption de l'alcaloïde, on lave à grande eau, on élimine la plus grande partie de la nicotine (?). Les autres principes aromatiques du tabac sont peu altérés par ce traitement.

Procédé pour produire à la surface de boutons ou objets quelconques en corne, coquille de noix ou autres substances dures analogues, des nuances irrisées, Carl Franze, à Tetchen s/Elbe. — (Br. allemand 98765 du 20 juin 1897.)

Les boutons sont plongés pendant quelque temps dans la solution d'un sel d'argent, passés ensuite en bain de sublimé corrosif et exposés aux vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque. On peut nuancer les moirés colorés par interférence ainsi produits en passant les pièces, après immersion en sels d'argent et de mercure, dans des bains de sels métalliques comme sels de fer, plomb, cuivre, bismuth, étain, antimoine, sulfate de cadmium, acide chromique.

Procédé de préparation d'agglomérés à base de carborundum. E. G. Acheson, à Buffalo (N. Y.). — (Br. américain n° 615648 du 6 décembre 1898.) (*Chem. Ztg.*)

On chauffe à haute température un mélange de carborundum et d'un sel de fer, de préférence du sulfate. Il se produit une masse demi-vitrifiée de carborundum cristallisé et de carborundum amorphe liés par une scorie ferrugineuse.

Procédé de conservation des bois employés au boisage des galeries de mines. Joan Aradi, à Prakendorf (Hongrie). — (Br. allemand 99091 du 24 juin 1897.)

Les pièces de bois sont entourées d'une feuille de plomb mince qu'on soude de manière à ne laisser à l'enveloppe qu'un petit nombre d'ouvertures. Ainsi habillé, le bois est stérilisé par la chaleur et après chauffage on bouche les orifices du revêtement métallique.

Procédé pour imprégner le duvet de poussière de résine. Hugo Berger, à Berlin. — (Br. allemand 99757 du 28 janvier 1898.)

Dans un tambour tournant muni d'un axe à palettes, on agite le duvet avec 1/10 de son poids de résine, colophane pulvérisée, et l'on chauffe doucement l'appareil au moyen d'une petite lampe à gaz

jusque vers 40° C. La résine se fixe sur le duvet sans altérer sa légèreté ou sa blancheur. Le duvet ainsi traité ne traverse pas les enveloppes de tissu, en sorte qu'il n'est plus nécessaire de faire ces enveloppes en tissus spéciaux ou doublés pour éviter cet inconvénient.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de produits d'addition des naphtols et de l'eucalyptol. G. F. Henning, à Berlin. — (Br. allemand 100551, du 19 décembre 1897).

En fondant ensemble des proportions équimoléculaires d'α et de β-naphtol avec de l'eucalyptol, il se forme des combinaisons définies possédant une odeur aromatique forte et un goût amer très prononcé. Ces composés peuvent être utilement employés comme antiseptiques pour le pansement des plaies et le traitement des maladies cutanées.

L'α-naphtol-eucalyptol se sépare de sa solution dans la glycérine chaude en belles aiguilles qui se ramollissent vers 40° et fondent vers 73-75° en un liquide limpide.

Le β-naphtol-eucalyptol se tasse vers 30°, pour fondre aux environs de 50°

Les deux composés sont insolubles dans l'eau, entraînables par la vapeur d'eau ; ils sont solubles dans les solvants organiques ordinaires, alcool, éther, etc., ainsi que dans les huiles et dans la glycérine à chaud.

Procédé de préparation du citrate primaire de p-phénétidine et de p-anisidine. Israel Roos, à Francfort. — (Br. allemand 101951, du 17 mars 1895.)

On combine, soit directement, soit avec l'intermédiaire d'un solvant (alcool), des quantités équivalentes (moléculaires) de p-phénétidine ou de p-anisidine et d'acide citrique.

Le citrate monophénétidique est en prismes blancs, inodores, ayant un goût peu différent de celui de l'acide citrique. Il est assez soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et fond vers 186° C.

Le citrate correspondant de l'anisidine offre des caractères analogues ; il fond à 187°.

Ces nouveaux citrates diffèrent de ceux obtenus suivant le brevet 87428, en combinant aussi l'acide citrique avec un amidophénoléther, dont l'un, l'acide monophénétidinecitrique, est employé en médecine sous le nom d'apolysine. Les citrates du présent brevet possèdent deux caractères qui leur assurent pratiquement la supériorité sur les précédents : à action antirhumatismale et antipyrétique égale, ils sont bien solubles à l'eau et leur goût n'est pas désagréable.

Procédé de préparation de combinaisons de la caséïne avec des oxydes ou sels de métaux lourds, comme l'argent, le fer, le mercure. Chemische Fabrik Pfersee, Augsbourg. — (Br. allemand 100874, du 30 novembre 1897.)

Les brevets 82951 et 94285 décrivent la préparation de combinaisons de caséine à base de métaux lourds, par addition de sels de mercure ou d'argent à des dissolutions de sels neutres de caséine, précipitation des combinaisons formées par l'alcool ou évaporation à sec dans le vide.

D'après notre nouvelle invention, on peut obtenir ces combinaisons, en partant de la caséine libre ; on met celle-ci en suspension dans l'alcool et ajoute une solution concentrée, alcoolique ou aqueuse, du sel métallique. On laisse macérer le tout pendant plusieurs heures à douce température.

Le sel de mercure, que l'on obtient ainsi, est en poudre légèrement jaunâtre contenant 6,9 % de mercure. Le sel d'argent, en poudre brune, est à 15,47 % Ag et le sel de fer à 3,54 % Fe Ces deux derniers sont insolubles à l'eau ; le premier se dissout un peu dans l'eau bouillante ; tous trois se dissolvent moyennement dans les alcalis dilués d'où les acides les déplacent sans altération. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas de sulfure métallique de ces solutions.

Dérivés soufrés de la purine (thiopurine). C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 100875, du 2 février 1898.)

E. Fischer a montré que les dérivés halogénés substitués de la purine échangent, sous l'action des alcalis, certains atomes halogènes contre de l'hydroxyle en donnant des oxypurines correspondantes (1).

Les mêmes halogènes-purines réagissent facilement avec les sulfhydrates alcalins en donnant naissance à des composés soufrés dits thiopurines. L'échange du groupe SH contre l'élément halogène s'effectue même plus aisément, avec le sulfhydrate de potassium par exemple, que l'échange contre de l'hydroxyle.

Avec les purines di ou trihalogénées, on peut aussi remplacer, suivant les conditions de l'expérience, 1, 2 ou 3 atomes halogènes contre le résidu mercaptan SCH^3.

Ainsi la (7) méthyl (2-6) dichlorpurine donne facilement la (7) méthyl (6) thio (2) chlorpurine dont le dernier atome de chlore s'échange, par les mêmes procédés que Fischer a appliqués à la (7) méthyl (6) oxy (2) chlorpurine (2) contre de l'hydrogène, de l'hydroxyle, de l'éthoxyle, etc.

Procédé de préparation d'un produit de condensation non soufré de l'aldéhyde formique avec l'acide phénolsulfonique. Carl Goldschmidt, à Francfort s/M. — (Br. allemand 101191, du 17 février 1898).

En faisant bouillir des solutions chlorhydriques d'acides o et p-phénolsulfoniques avec de l'aldéhyde formique, il se forme des composés insolubles, à poids moléculaire très élevé. Dans cette réaction, l'acide phénol p-sulfonique agit seul, l'isomère ortho subissant, sous l'action de la chaleur, la transformation connue en acide phénol parasulfonique.

Soit, comme exemple, l'acide p-phénosulfonique ; on prendra :

Phénol parasulfonate de sodium.	1	kilogramme
Solution d'aldélyde formique à 40 %.	5	»
Acide chlorhydriqae concentré pur.	0,500	»

(1) *Ber. d. d. chem. G.* 28, p. 2488 et 30, pp. 2227 et 2406. — (2) *Berichte d. d. ch. G.* 30, p. 2400.

On maintient à l'ébullition durant 1 heure environ. La liqueur, d'abord limpide, se trouble et dépose peu à peu un précipité amorphe que l'on recueille, lave à l'alcool et sèche. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans la plupart des solvants, rougissant à l'air et attirant l'humidité. Chauffé, il se colore de plus en plus en rouge-brun et se décompose en perdant de l'aldéhyde formique.

Ce composé est utilisable dans la chirurgie comme antiseptique.

L'analyse n'y indique point de soufre. Sa formation s'explique par le schéma suivant :

$$C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\OH\end{cases} + 2CH^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = H^2SO^4 + H^2O + C^6H^3\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\\OH\end{cases}.$$

Ce dernier se métamorphose vraisemblablement en un anhydrodérivé :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2OH\\CH^2 - O - CH^2 - C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^2.OH\end{cases}\\OH\end{cases}.$$

Procédé de préparation d'acide cyanhydrique et de cyanures alcooliques. Henri Raymond Vidal, à Paris. — (Br. allemand 101391, du 20 février 1898.)

En chauffant le phospham PAz^2H avec de l'acide formique à une température de 150°-200°, on obtient de l'acide cyanhydrique, en vertu de l'équation :

$$PAz^2H + 2H.CO^2H = H^3PO^4 + 2HCAz.$$

Si, au lieu d'acide formique, on emploie un acide gras homologue, on obtient un cyanure alcoolique :

$$PAz^2H + 2R.CO^2H = H^3PO^4 + 2R.CAz.$$

Procédé de préparation de dérivés acidyl-n-alcoylés de la vinyldiacétonalkamine fondant à 138°. Addition aux brevets 90069 et 97672. Chemische Fabrik auf Aktien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 101332, du 13 septembre 1896.)

On a décrit, dans le brevet 97672, la préparation de dérivés acidylés de la vinyldiacétonalkamine stable, fondant à 138° et celle de dérivés n-alcoylés de la vinyldiacétonalkamine benzoylée.

Les mêmes procédés et ceux indiqués dans le brevet 97672 s'appliquent à la préparation de dérivés n-alcoylés de :

la toluylvinyldiacétonalkamine
la phénylacétvinyldiacétonalkamine
la cinnamylvinyldiacétonalkamine.

Ces composés s'obtiendront, soit en remplaçant l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle dans les dérivés n alcoylés de la vinyldiacétonalkamine par les restes toluyle, phénacétyle, cinnamyle, soit en alcoylant les acidylvinyldiacétonalkamines correspondantes.

Les nouvelles bases sont des liquides huileux, insolubles dans l'eau. Leurs sels, les chlorhydrates notamment, sont, au contraire, fort solubles et possèdent des propriétés anesthésiques très marquées.

Modification au procédé décrit dans le brevet 95185, pour l'extraction d'une substance organique spéciale des varechs. Axel Krefting, à Christiania. — (Br. allemand 101484, du 14 juin 1898.)

La lessive obtenue en faisant macérer les varechs avec des alcalis caustiques ou carbonatés est soumise à l'action du courant. Les matières organiques dissoutes se séparent et si l'on ajoute à l'électrolyte une certaine dose de sel marin, elles se trouvent en même temps blanchies par le chlore formé.

Ce moyen de séparation est préférable à la précipitation par les acides d'après le brevet principal.

Perfectionnement au procédé d'extraction d'une substance organique extraite des varechs, d'après le brevet 95185. Axel Krefting, à Christiania. — (Br. allemand 101503, du 14 juin 1898.)

Dans le brevet 95185, on a recommandé de traiter préalablement par un acide dilué les varechs à extraire par des lessives alcalines. Cette manière de faire présente divers inconvénients. Lorsqu'on peut opérer sur des varechs frais, il vaut mieux les metttre immédiatement en macération avec la lessive caustique ou carbonatée. Si l'on ne peut les traiter immédiatement, on les lave soigneusement à l'eau à laquelle on ajoute finalement un sel calcaire et un antiseptique pour éviter la diffusion d'une partie de la substance organique acide et empêcher toute fermentation.

Procédé pour obtenir des préparations albumineuses ferrugineuses. Addition au brevet 98387. Anilinoel Fabrik A. Wulfing, à Elberfeld. — (Br. allemand 101463, du 15 février 1898.)

On a décrit, dans le brevet 98387, la préparation de dérivés albumineux contenant du fer sous la forme de sels des acides nitrosonaphtolmonosulfoniques.

On peut employer, pour le même objet, les sels des acides nitrosonaphtoldisulfoniques, nitrosonaphtoltrisulfoniques, nitroso-oxycarboniques, comme l'acide nitrosalicylique par exemple, ou encore les sels de fer de la dinitrosorésorcine.

Les préparations ainsi obtenues ne diffèrent pas beaucoup, dans leurs propriétés essentielles, de celles décrites précédemment.

L'albumine d'œufs peut aussi être remplacée par d'autres composés analogues, caséine animale ou végétale, albumoses, etc.

Les détails de la préparation sont à modifier plus ou moins, suivant les constituants employés : mais tous ces produits se comportent comme le produit type de notre premier brevet, notamment à l'égard de l'hydrogène sulfuré.

Procédé de préparation d'éthers o-sulfaminebenzoïques. Chemische von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 101483, du 3 janvier 1897.)

La méthode d'éthérification des acides la plus économique, celle qui consiste à chauffer une solution alcoolique de l'acide additionnée d'un acide minéral et à distiller ensuite l'excès d'alcool, ne semblait pas, *a priori*, applicable à l'acide o-sulfaminebenzoïque. On court, en effet, le risque de séparer le groupe amido qui, dans ce composé, est assez peu stable.

On a trouvé, cependant, que cette méthode peut être employée industriellement pour obtenir les éthers de l'acide o-sulfaminebenzoïque, moyennant certaines précautions. La plus importante est l'emploi d'une proportion juste suffisante d'acide ; il convient, de plus, d'employer l'alcool le plus déshydraté que possible.

On a préparé par ce moyen l'o-sulfaminebenzoate de méthyle fondant à 118-120° et l'éther correspondant éthylique, fondant à 83–84° C.

Procédé de préparation de triacétates des oxyhydroquinones. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 101607, du 31 décembre 1897.)

Lorsqu'on fait agir l'anhydride acétique, soit isolément, soit en présence d'acétate de sodium sur la benzoquinone, on n'obtient, comme l'on sait, que très peu de diacétate d'hydroquinone. En opérant de même, en présence d'acide sulfurique concentré, la réaction devient nette, presque quantitative et engendre du triacétate d'oxyhydroquinone :

$$C^6H^4O^2 + 2O\begin{cases}CO.CH^3\\CO.CH^3\end{cases} = CH^3.CO^2H + C^6H^3\begin{cases}O.CO.CH^3\\O.CO.CH^3\\O.CO.CH^3\end{cases}$$

On introduit la quinone dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique. Le mélange s'échauffe vers 40-50° ; lorsque la quinone est entièrement dissoute, on verse dans l'eau. Le triacétate se sépare à l'état d'huile qui bientôt se concrète.

Cette réaction est applicable aussi bien aux quinones de la naphtaline qu'aux quinones benzéniques.

Procédé de préparation de combinaisons solubles des métaux lourds avec la globuline végétale. Victor Kauffmann, à Stuttgart. — (Br. allemand 101683, du 18 juillet 1897.)

Les expériences de Liebrecht et Rohmann nous ont appris que les solutions neutres des caséates alcalins ne précipitent pas lorsqu'on y ajoute avec précaution la dissolution d'un sel d'argent. Les solutions analogues obtenues avec la globuline végétale ne se comportent pas de même ; lorsqu'on les additionne d'un sel de métal lourd, elles donnent un précipité insoluble à froid aussi bien qu'à chaud. Mais on peut éviter ce précipité lorsqu'on emploie, au lieu de solutions neutres, des solutions alcalines (à la phénolphtaléine) contenant une proportion d'alcali suffisante pour qu'après addition du sel métallique on ait une réaction neutre ou légèrement acide.

Les solutions obtenues sont, ou précipitées par un excès d'alcool, ou évaporées à sec dans le vide. Pour se débarrasser du sel alcalin cristalloïde, on peut dialyser la solution aqueuse d'abord à l'eau, puis à l'alcool. Ces nouvelles préparations sont destinées à l'usage médical.

Procédé de préparation de dérivés de la vanilline p-amidophénol. Addition au brevet 99342. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand 101684, du 7 août 1897.)

Extension du procédé décrit dans le brevet 99342 pour la fabrication de la vanilline-p-phénétidine, à la préparation de composés analogues où la vanilline est remplacée par un de ses éthers, la p-phénétidine par un autre éther du p-amidophénol.

On a préparé, en suivant exactement les indications du brevet principal :

la vanilline-éthylcarbonique-p-phénétidine, point de fusion 87-88° :

$$C^6H^3\begin{cases}CH : Az.C^6H^4.O.C^2H^5\\O.CH^3\\O.CO^2.C^2H^5\end{cases}$$

la phénacylvanilline-p-phénétidine, fondant à 91-92° :

$$C^6H^3\begin{cases}CH : Az.C^6H^4.O.C^2H^5\\O.CH^3\\O : CH^2.CO.C^2H^5\end{cases}$$

la vanilline-phénacyl-p-amidophénol, fondant à 69-70° :

$$C^6H^3\begin{cases}CH : Az.C^6H^4.O.CH^2.CO.C^6H^5\\O.CH^3\\OH.\end{cases}$$

la vanilline-éthylcarbonate-phénacyle-p-amidophénol, fondant à 107-108° :

$$C^6H^3\begin{cases}CH : Az.C^6H^4.O.CH^2.CO.C^6H^5\\OCH^3\\O.CO^2.C^2H^5\end{cases}$$

la phénacylvanilline-phénacyle-p-amidophénol, point de fusion 114–115° :

$$C^6H^3\begin{cases}CH : Az.C^6H^4.O.CH^2.CO.C^6H^5\\O.CH^3\\O.CH^2.CO.C^6H^5\end{cases}$$

tous ces produits sont destinés à des expériences thérapeutiques.

Procédé de préparation de laques de tannin et d'oxy-iodure de bismuth. Gesellschaft für chemische Industrie, Bâle. — (Br. allemand 101776, du 2 juillet 1897.)

Le tannin forme, avec l'oxy-iodure de bismuth (ou les composés capables d'engendrer ce sel), des laques d'un grand intérêt thérapeutique. Suivant les proportions des constituants et les circonstances de la préparation, on obtient l'une ou l'autre ou des mélanges des laques suivantes :

$C^6H^2{<}{\overset{O}{\underset{O}{\big\rangle}}}BiI$; —OH	$C^6H^2{<}{\overset{O}{\underset{O}{\big\rangle}}}BiI$; —OH	$C^6H^2{<}{\overset{O}{\underset{O}{\big\rangle}}}BiI$; —OH
|	|	|
CO	CO	CO
|	|	|
O	O	O
|	|	|
$C^6H^2{<}$ OH, OH, CO^2H	$C^6H^2{<}{\overset{O}{\underset{O}{\big\rangle}}}BiI$; CO^2H	$C^6H^2{<}{\overset{O}{\underset{O}{\big\rangle}}}Bi.OH$; CO^2H
Laque tannique de monoxy iodure de bismuth	Laque tannique de dioxy iodure de bismuth	Laque tannique double d'oxy-iodure et oxyde de bismuth

Exemple de préparation : On prépare une dissolution avec :

Nitrate de bismuth	30 parties
Eau	3 »
Acide nitrique	3 »

On ajoute à cette liqueur :

Solution d'acétate de sodium à 20 $^0/_0$	12 parties

puis, en remuant, une solution aqueuse concentrée de :

Tannin pur	19 1/2 parties
Iodure de potassium	9 1/2 »

Il se forme un précipité brun dont la nuance passe au gris par addition d'une solution étendue de :

Bicarbonate de sodium	10,8 parties

On recueille sur filtre, lave et sèche à basse température. La poudre grise ainsi obtenue est insoluble dans l'eau ; si l'on chauffe, elle se dissocie au contact de ce véhicule ; de même si on acidule.

Suivant les proportions de nitrate de bismuth, d'iodure, d'acétate et de bicarbonate, on obtient l'une ou l'autre ou des mélanges des laques ci-dessus. Ces produits sont destinés à la préparation de gazes antiseptiques, pommades et autres préparations pharmaceutiques.

Procédé de préparation de l'acide benzoïque par hydrolyse. Constantin Fahlberg, à Salbke-Westerhusen-sur-Elbe. — (Br. allemand 101682, du 25 avril 1895.)

Les procédés connus pour la préparation de l'acide benzoïque synthétique donnent tous de l'acide contenant diverses impuretés dont il est difficile de le débarrasser. Cet inconvénient est supprimé lorsqu'on passe par l'intermédiaire des acides benzoïques sulfoniques, faciles à purifier, d'où l'on régénère l'acide benzoïque par hydrolyse au moyen de vapeur d'eau surchauffée, en présence d'acide sulfurique concentré. La réaction est nette et donne de l'acide benzoïque très pur.

Le procédé a un intérêt particulier en ce qu'il permet d'utiliser, pour la préparation de l'acide benzoïque, les dérivés sulfoniques, acides benzoïque-m-sulfonique et p-sulfonique, qui se forment en assez grandes quantités comme produits accessoires de la préparation de la saccharine.

La réaction est applicable aussi aux acides m et p-sulfaminebenzoïques, à leurs éthers et aux amides correspondantes.

Procédé de préparation des éthers de l'acide m-amidocinnamique. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 101685, du 6 avril 1898.)

On n'avait préparé jusqu'ici aucun éther de l'acide m-amidocinnamique. Ces composés, que les titulaires du présent brevet ont étudiés, jouissent de précieuses propriétés thérapeutiques unissant l'action antipyrétique des dérivés cinnamiques à des réactions nettement anesthésiques.

Ils peuvent être obtenus, soit en éthérifiant l'acide m-amidocinnamique, soit en réduisant les éthers nitrés correspondants. L'éther m-amidocinnamique-éthylique, est en prismes fondant à 63-64°. Il se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne.

L'éther méthylique correspondant fond à 84°.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques des acétanilides monosubstitués dans le noyau benzénique, de leurs homologues et des sels de ces acides sulfoconjugués. F. Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 101777, du 27 mars 1898.)

Lorsqu'on fait agir les sulfites acides ou neutres des alcalis ou des terres alcalines sur les produits de substitution halogénés dans le noyau de l'acétanilide de ses homologues (l'exalgine par exemple) et dérivés substitués (phénacétine), en présence d'un agent de dilution convenable et à haute température, le groupe sulfo se fixe à la place de l'élément halogène éliminé. On obtient les sulfodérivés correspondants ou leurs sels.

L'acétanilide sulfonate de sodium est une poudre microcristalline blanche, inodore, à réaction faible-

ment acide, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. On l'emploie comme antipyrétique au lieu de l'antifébrine dont elle n'a pas les propriétés toxiques à forte dose et qui est beaucoup moins soluble.

Le phénacétinesulfonate de sodium offre sur la phénacétine des avantages analogues.

Procédé de préparation de l'éther diphényltartrique. J. Ulrich-Kreis, à Munich. — (Br. allemand 101860, du 22 avril 1898.)

La condensation de l'acide tartrique avec le phénol, au moyen d'oxychlorure de phosphore, donne naissance à l'éther diphényltartrique :

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO^2H \end{array} + 2\,C^6H^5.OH = \begin{array}{l} CO^2.C^6H^5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO^2.C^6H^5 \end{array} + 2\,H^2O$$

Cet éther cristallise en fines aiguilles soyeuses ; il fond à 101-102° et se sublime en partie à haute température en se décomposant un peu ; il possède une odeur faiblement aromatique, ne se dissout pas dans l'eau, mais fond, lorsqu'on le met en suspension dans l'eau bouillante, en une huile incolore. Il est soluble dans l'alcool, à chaud, dans l'éther et dans la glycérine. Ces solutions n'offrent pas de réaction acide.

On a essayé avec succès cet éther comme antigoutteux.

Procédé de préparation de dérivés halogénés de la phtalimide substitués à l'azote. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 102068, du 25 février 1898.)

Les dérivés halogénés de la phtalimide, où l'hydrogène du reste imide est substitué par un atome halogéné s'obtiennent facilement, en faisant agir un halogène sur les combinaisons salines métalliques de la phtalimide.

Ces nouveaux corps sont stables lorsqu'ils sont purs. Ils ont des propriétés bactéricides très prononcées et ont été appliquées avec succès au traitement de quelques affections cutanées.

Procédé de préparation d'éthers-β-oxycoumarinecarboniques. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 102096, du 15 janvier 1898.)

Les nouveaux éthers s'obtiennent par double décomposition entre les éthers sodium-maloniques et les chlorures salicyliques ou leurs dérivés acidylés.

La réaction est illustrée par les équations suivantes :

$$\begin{array}{l} R\,(3) \searrow \\ \quad C^6H^2 \\ R'\,(5) \nearrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (1)\,COCl \\ \\ \searrow (2)\,OH \end{array} + NaCH\,(CO^2.C^2H^5)^2 = NaCl + \begin{array}{l} R\,(3) \searrow \\ \quad C^6H^2 \\ R'\,(5) \nearrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (1)\,CO.CH\,(CO^2.C^2H^5)^2 \\ \\ \searrow (2)\,OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} R\,(3) \searrow \\ \quad C^6H^2 \\ R'\,(5) \nearrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (1)\,CO.CH\,(CO^2.C^2H^5)^2 \\ \\ \searrow (2)\,OH \end{array} = \begin{array}{l} R\,(3) \searrow \\ \quad C^6H^2 \\ R'\,(5) \nearrow \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (1)\,CO - CH.CO^2.C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \searrow (2)\quad O - CO \end{array} + C^2H^5OH.$$

Les nouveaux composés, éthers β-oxycoumarinecarboniques, sont destinés à l'usage pharmaceutique et à la préparation de nouveaux dérivés, en raison de la facilité avec laquelle ils réagissent par leur groupement — O — CO — CH =.

Procédé de préparation de β-oxycoumarines. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand 102097, du 15 janvier 1898.)

Les éthers β-oxycoumarinecarboniques préparés d'après le brevet précédent perdent à la saponification du gaz carbonique et de l'alcool en donnant directement une β-oxycoumarine.

La réaction est :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \nearrow (1)\,CO - CH.CO^2R \\ \qquad\qquad | \\ \searrow (2)\quad O - CO \end{array} + 3\,KOH = C^6H^4 \begin{array}{l} \nearrow (1)\,CO - CHK \\ \qquad\qquad | \\ \searrow (2)\quad O - CO \end{array} + K^2CO^3 + R,OH.$$

Les nouveaux composés sont destinés à l'usage pharmaceutique.

Combinaisons formaldéhydiques de l'acide urique et de ses alcoyldérivés. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhoff, près Mannheim. — (Br. allemand 102158, du 16 novembre 1897.)

Des combinaisons de l'acide urique avec la formaldéhyde ont été préparées, d'une part, par Cotton (1) et, d'autre part, par Tollens, Weber et Pott (2). Ces auteurs ont fait agir l'aldéhyde à chaud en solution aqueuse sur l'acide urique. Tollens et ses collaborateurs ont obtenu, comme produit principal, de l'acide diformaldéhydurique : $C^5H^4Az^4O^3 2CH^2O$, et Cotton, qui a opéré dans des conditions analogues, paraît avoir eu le même composé entre les mains.

Le dérivé monoformaldéhydique n'a pas été obtenu jusqu'ici. Nous avons trouvé qu'il se forme sans difficulté et nettement lorsqu'on met l'aldéhyde formique en contact avec l'acide urique en solution alcaline. La réaction paraît générale ; au moins avons-nous vérifié qu'elle se produit dans le même sens

(1) *Répertoire de pharm.*, 1897, p. 54.
(2) *Berichte d. d. chem. G.* 30, p. 2514.

avec quelques homologues mono et dialcoylés de l'acide urique. Nous avons préparé des produits de condensation du type :

$$C^5H^4Az^4O^3 . CH^2O$$

avec les acides suivants :

acide urique
» (3) monométhylurique
» (7) monométhylurique
» (9) monométhylurique
» (1-3) diméthylurique.

La propriété la plus intéressante de ces composés est de donner nettement par réduction des acides uriques alcoylés, d'après la réaction :

$$R : Az - CH^2.OH + 2\ H = H^2O + R : Az . CH^3.$$

C'est à ce titre qu'ils offrent de l'intérêt pour la préparation d'acides uriques alcoylés.

Procédé de préparation de dérivés acidyle-n-alcoylés des cyclobases asymétriques de la série des acétonalkamines. Addition aux brevets 90069 et 101332. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN « anciennement » E. SCHERING, à Berlin. — (Br. allemand 102235, du 16 juin 1896.)

En remplaçant dans les n-alcoyldérivés des cyclobases asymétriques stables de la série des alkamines décrites dans notre brevet 97009, l'hydrogène de l'hydroxyle par un reste anesthésiophore, suivant le procédé du brevet 90069, on obtient des anesthésiques locaux utilisables en médecine.

Les bases auxquelles ce procédé est applicable sont :

la benzaldiacétonalkamine
la valéryldiacétonalkamine
l'œnanthyldiacétonalkamine

et par groupes anesthésiophores, nous entendons les restes benzoyle, toluyle, phénacétyle et cinnamyle.

On chauffera, par exemple, à 130-140°, molécules égales d'alkamine et de chlorure de benzoyle, toluyle, etc. On reprend par une lessive alcaline étendue et extrait le nouveau composé par l'éther.

On peut aussi préparer d'abord, suivant le brevet 97009, la benzoyl-valéryldiacétonalkamine que l'on méthyle ensuite.

Procédé de préparation de l'acet-p-amidophénoxylacétamide. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand 102315, du 9 février 1898.)

On peut obtenir l'amide de l'acide acét-p-amidophénoxylacétique :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH.\ CO.\ CH^3 & (1) \\ O.\ CH^2.\ CO.\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

en transformant successivement, d'après les indications du brevet 96492, le p-nitrophénol en acide nitrophénoxylacétique, celui-ci en éther nitrophénoxylacétique que l'on réduit, acétyle, métamorphose enfin en amide. On peut aussi préparer d'abord la nitrophénoxylacétamide que l'on réduit et acétyle.

Nous avons trouvé une voie plus simple pour la préparation de l'acét-p-amidophénoxylacétamide. Elle consiste à faire agir la monochloracétamide $Cl.HC^2.CO.AzH^2$ sur les sels de l'acét-p-amidophénol, d'après la réaction :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH.\ COCH^3 & (1) \\ OK & (4) \end{cases} + Cl.\ CH^2.\ CO.\ AzH^2 = C^6H^4 \begin{cases} AzH.\ CO.\ CH^3 & (1) \\ O.\ CH^2.\ CO.\ AzH^2 & (4) \end{cases} + KCl.$$

La réaction s'effectue simplement en chauffant pendant longtemps au réfrigérant à reflux 1 molécule d'acét-p-amidophénol avec 1 molécule de chloracétamide, en solution alcoolique contenant la proportion calculée de lessive de potasse caustique.

Procédé de préparation de nouvelles combinaisons d'albumine solubles à l'eau et ne coagulant pas à l'ébullition. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 102455, du 20 février 1896.)

Trillat, qui a examiné les produits de l'action de l'aldéhyde formique sur l'albumine (1), a obtenu des produits coagulés, insolubles à l'eau bouillante. Nous avons repris cette étude et constaté que lorsqu'on fait agir l'aldéhyde formique sur des solutions neutres d'albumine, il se forme, au contraire, des composés solubles et qui ne coagulent pas à l'ébullition. Nous ne nous expliquons cette contradiction qu'en supposant que Trillat a opéré avec des solutions d'albumine devenues acides ou que l'aldéhyde qu'il a employée contenait de l'acide. L'absence de toute réaction acide est, en effet, une condition essentielle, pour obtenir notre nouveau produit. Il faut, de plus, se débarrasser soigneusement de tout excès d'aldéhyde formique non entré en réaction.

Nous traitons une solution neutre d'albumine par une quantité d'aldéhyde variable suivant la nature de l'albumine employée. Après quelques heures de contact, nous étendons la liqueur et la portons à l'ébullition, en renouvelant l'eau évaporée jusqu'à ce que tout l'aldéhyde en excès ait disparu. Nous filtrons alors et évaporons à consistance voulue ou même à siccité, à basse température.

Les solutions de la nouvelle combinaison d'albumine (protogène) précipitent par addition d'un acide.

Le carbonate de sodium ou l'ammoniaque ne les coagulent pas. L'alcool déplace le produit qui reste soluble à l'eau. L'acétone agit de même.

---

(1) *Compt. rend.* 114, p. 1278.

Procédé de préparation de dérivés β-oxycoumariques. Addition au brevet 102096. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 102746, du 24 mars 1898.)

Nous avons décrit, dans le brevet 102096, un procédé de préparation de nouveaux dérivés de la β-oxycoumarine.

Nous avons reconnu que si l'on remplace dans ces réactions l'éther sodium-malonique par le sel de sodium d'un éther β-kétonique (par exemple le sodium-acétylacétate d'éthyle), on aboutit aussi à des dérivés de la β-oxycoumarine.

On dissout, par exemple, le chlorure acétylsalicylique dans l'éther anhydre et ajoute l'éther sodium-acétylacétique. On obtient ainsi l'α-acétyl-β-oxycoumarine en fines aiguilles fondant à 132°, solubles dans les alcalis caustiques ou carbonatés.

Procédé de préparation de la méthylmorphine (codéine) et de l'éthylmorphine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 102634, du 22 mai 1898.)

D'après le brevet 39887, on prépare les dérivés éthylique et méthylique (codéine) de la morphine en faisant agir un sulfovinate ou un méthylsulfate sur des solutions alcalines de morphine ou d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de cet alcaloïde.

Les brevets 92789 et 95644 décrivent un procédé pour éthérifier la morphine au moyen du diazométhane ou du nitrosométhyluréthane.

Nous avons trouvé qu'on peut alcoyler la morphine beaucoup plus simplement et obtenir un bien meilleur rendement en alcoylmorphine, au moyen du sulfate neutre de méthyle ou d'éthyle.

Pour préparer la codéine, on dissout la morphine dans l'alcool contenant la quantité calculée d'alcali ou de terre alcaline et ajoute 1 molécule de sulfate diméthylique par molécule d'alcaloïde.

Procédé de préparation de lactyl-p-amidophénoxylacétamide. Addition au brevet 102315. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand 102892, du 17 février 1898.)

Pour préparer l'acét-amidophénoxylacétamide, on fait agir, suivant les indications du brevet 102315, la chloracétamide sur un sel de l'acét-p-amidophénol.

Nous avons trouvé que d'autres acidyldérivés du p-amidophénol agissent de la même manière avec la chloracétamide. On obtient, par exemple, un produit remarquable par sa grande solubilité dans l'eau en partant de lactyl-p-amidophénol.

On dissout ce composé dans une quantité équivalente de lessive de potasse, ajoute de l'alcool et un léger excès de chloracétamide et maintient pendant 6 à 8 heures à l'ébullition, au refrigérant à reflux.

La lactyl-p-amidophénoxylacétamide fond vers 175-177°.

Procédé de préparation d'acides acidylphénylglycine-o-carboniques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 102893, du 17 février 1898.)

Le procédé consiste à oxyder les acidyldérivés de la tolylglycine comme l'acétyle ou la benzoyletolylglycine.

Exemple : On met en suspension dans environ 200 litres d'eau, 20,7 kil. d'acét-o-tolylglycine ; on chauffe vers 80° C. et ajoute peu à peu 40 kilogrammes de permanganate de potassium. L'oxydation est active et le permanganate se trouve décoloré au bout de quelques minutes. On isole l'acide acétylphénylglycine-o-carbonique par les procédés connus. Il se sépare de sa solution aqueuse chaude en cristaux incolores, brillants, fondant à 210-212°. Par saponification ou hydrolyse en milieu alcalin ou acide, on en dérive facilement l'acide phénylglycine-o-carbonique.

Ces composés sont utilisables comme révélateurs photographiques.

Procédé de préparation de l'acétanilide. H. C. Fehrlin, à Saint-Louis U. S. A. — (Br. américain 615829, du 13 décembre 1898.) (*Chem. Ztg.*).

Dans de l'aniline chauffée à 160°, on dirige un courant de vapeurs d'acide acétique surchauffées au moins à 185° C. L'appareil est disposé de manière à permettre d'évacuer au fur et à mesure l'eau formée de la masse réagissante et activer ainsi l'acétylation.

Procédé de purification de l'acétanilide. Henry C. Fehrlin, à Saint-Louis. — (Br. américain 615828, du 13 décembre 1898.)

L'acétanilide brut, obtenu suivant les indications du brevet 615829, est d'abord débarrassé de l'aniline en excès par un courant de vapeurs d'acide acétique chauffées à 180° ou plus et à la pression ordinaire. On fait ensuite le vide dans l'appareil en élevant la température jusqu'au point d'ébullition de l'acétanilide à la pression actuelle et l'on favorise la distillation en faisant passer un filet de vapeur acétique à travers l'acétanilide en fusion. L'acide acétique employé pour cet entraînement peut être à faible degré.

La distillation par entraînement peut aussi être effectuée à la pression atmosphérique ; mais alors l'opération est plus longue et le produit moins beau.

Procédé de traitement du camphre artificiel donnant un produit utilisable, comme substitut du camphre des laurinées, pour la fabrication du celluloïde, des explosifs et autres analogues. T. Bird, à Londres. — (Br. anglais 18698, du 12 août 1897.)

Le camphre artificiel (monochlorhydrate d'essence de térébenthine) $C^{10}H^{16}HCl$ est mis en suspension dans une lessive alcaline, aqueuse ou alcoolique, et soumis à l'action d'un courant électrique, tandis que l'émulsion est maintenue en continuelle agitation. Lorsque le produit est devenu entièrement flottant (?) on le débarrasse par lavage des sels formés et on le purifie par sublimation. Il offre alors une structure cristalline ressemblant à celle du camphre naturel et peut remplacer celui-ci dans certaines applications.

Nouveaux dérivés de l'anisidine, de la phénétidine et d'hydrates de carbone, destinés à l'usage médical. W. H. Claus et A. Ree, à Clayton et L. Marchlewski, Manchester. — (Br. allemand 20333, du 4 septembre 1897.)

On obtient des combinaisons de la p-anisidine ou de la p-phénétidine avec les hydrates de carbone en chauffant une de ces amines avec un hydrate de carbone contenant un groupe aldéhyde ou un groupe pouvant se transformer en groupe aldéhyde.

Les hydrates de carbone, avec lesquels on peut obtenir de semblables combinaisons, sont assez nombreux ; parmi les corps de cette classe les plus accessibles, nous citerons le dextroglucose, le d-galactose, le d-fructose, le sucre de lait, le maltose.

La condensation s'effectue en chauffant le sucre choisi avec l'alcaloïde, en présence ou non d'un agent de dilution, comme l'alcool par exemple, au bain-marie avec réfrigérant à reflux si l'on opère avec de l'alcool, à plus haute température si l'on travaille à sec.

Le d-gluco-p-phénétidide ainsi obtenu fond à 160°, le d-galacto-p-phénétidide à 165° C. Tous deux sont en poudres blanches cristallines.

Procédé de préparation d'un produit pharmaceutique à base d'iodoglobuline et de thyréoïdine, extrait de la glande thyréoïde. Edw. C. C. Stanford, à Dalmuir (Ecosse). — (Br. américain 616501, du 27 décembre 1898.)

Les glandes fraîches, débarassées de graisse et broyées ou hachées, sont mises en macération dans un excès d'eau froide. On évapore l'extrait jusqu'à sec au bain-marie. L'iodoglobuline obtenue est conservée pour être mélangée à la thyréoïdine. Celle-ci s'obtient en reprenant le résidu de l'extraction aqueuse par des lessives alcalines très diluées. On évapore ces liqueurs à une température inférieure à 212° F.

Procédé de préparation d'un mélange contenant du phénol et de l'acide borique, non déliquescent et propre à fabriquer des pastilles de bonne conservation. Dr Kade's Oranien-Apotheke, Dr F. Lutze, à Berlin. — (Br. allemand 101393, du 14 septembre 1897.)

Lorsqu'on ajoute du phénol ou des crésols à de l'acide borique fondu, on perd, par volatilisation, une assez forte proportion de phénol en raison de la température élevée à laquelle est porté l'acide borique fondu.

Nous obtenons un produit tout aussi stable et de composition plus constante, en pulvérisant l'acide borique fondu et refroidi, ou l'anhydride borique, et délayant cette poudre dans le phénol. On chauffe en remuant jusqu'à ce qu'on ait un mélange parfaitement homogène. Celui-ci fournit des tablettes comprimées non deliquescentes et stables à l'air.

Procédé de préparation d'une toxine très active au moyen des bacilles tuberculeux. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœcht s/M. — (Br. allemand 101255, du 29 janvier 1898.)

Après extraction des cultures de bacilles tuberculeux par les divers solvants appliqués jusqu'ici à cet usage, il reste un résidu que l'on rejette comme sans valeur. Nous avons trouvé que l'on peut en extraire une toxine très active par le traitement suivant :

On chauffe à plusieurs reprises ce résidu avec de l'eau, de la glycérine étendue ou des solutions salines, à 150°, en autoclave, à l'abri du contact de l'air, pendant 1 heure à chaque fois. On passe le liquide encore chaud à l'essoreuse et l'on en déplace, par l'alcool, la toxine que l'on sèche et conserve avec les précaution voulues.

Procédé de préparation d'une nouvelle combinaison du bismuth. Hermann Janssen, transporté à Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. américain 620141, du 28 février 1899.) (*Chem. Ztg.*)

On obtient un nouveau sel de bismuth contenant du brome et de l'iode, en chauffant à 60-80°, en solution aqueuse, un mélange d'oxy-iodure de bismuth et d'acide dibromgallique. Lorsque le dégagement de gaz carbonique a pris fin, on recueille sur filtre, lave et sèche le produit.

Ce nouveau sel est en poudre brune, insoluble dans le benzène et la ligroïne, soluble partiellement et avec décomposition dans l'alcool qui se colore en rouge jaunâtre. Il est également décomposé par les alcalis.

Procédé de préparation de l'acide dihydroxytartrique. H. J. H. Fenton, à Cambridge et E. S. St. B. Sladen, à Londres. — (Br. anglais 27032, du 18 novembre 1897.)

Les auteurs préparent l'acide dihydroxytartrique en pulvérisant de l'acide dihydroxymaléïque $C^4H^4O^6.2H^2O$. avec de l'acide acétique cristallisable. Ils ajoutent, par petites portions à la fois, du brome dissous dans l'acide acétique.

Lorsque le brome n'est plus rapidement absorbé, on ajoute un peu d'eau et l'on chauffe vers 70° environ. Après avoir remis du brome et une nouvelle quantité d'eau, on maintient le tout pendant une heure ou deux à douce température. Le nouvel acide se sépare bientôt en poudre cristalline blanche lourde.

Le rendement est de 70 à 80 $^0/_0$.

Les sels de l'acide dihydroxytartrique s'obtiennent en mélangeant une solution aqueuse froide de l'acide avec une lessive alcaline, potasse ou ammoniaque. Le sel sodique est si peu soluble qu'il est quantitativement précipité par addition d'un sel sodique neutre à la solution du dihydroxytartrate de potassium.

Procédé de préparation d'un dérivé bromé de la phtalimide. J. Bredt, à Aix-la-Chapelle, transféré à Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. américain 621319, du 21 mars 1899.) (*Chem. Ztg.*)

On dissout la phtalimide dans une lessive alcaline diluée et fait couler cette liqueur dans un mélange refroidi et bien agité d'eau et de brome. Le précipité obtenu est recueilli sur filtre, lavé et séché à basse température. Il a pour formule :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} Az.\,Br$$

Cristallisé dans la benzine, il est en poudre cristalline, blanche, fondant à 206-207°. Il se décompose à plus haute température, en dégageant du brome. Au contact de l'eau chaude, il régénère la phtalimide et fournit de l'acide hypobromeux.

Ce composé est destiné à la thérapeutique des maladies cutanées.

Procédé de préparation du salol. H. C. Fehrlin, à Saint Louis, tranféré à Fink et Fehrlin Chemical Company-Milwawkee (Wisconsin), U. S. A. — (Br. américain 622456, du 4 avril 1899.) (*Ibid.*)

On chauffe vers 120-140° un mélange de 1 molécule de salicylate basique de sodium et de 1 molécule de phénol avec de l'oxychlorure de phosphore. On reprend par une solution de carbonate alcalin et distille finalement le salol, pour purification, par entraînement à la vapeur d'eau.

Procédé de préparation de la substance active de la glande thyréoïde et d'autres organes analogues. Pharmaceutisches Institut, Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort. — (Br. anglais 29061, du 8 décembre 1897.) (*Ibid.*)

Les substances actives des glandes ou autres organes animaux peuvent être isolées à l'état incoagulable et sans altération par l'un des procédés suivants :

1° Les glandes bien dégraissées sont hachées très menu et mises à macérer pendant plusieurs jours dans de l'eau contenant de 2 1/2 à 4 parties d'aldéhyde formique pour 10000 parties de liqueur. Celle-ci est ensuite concentrée dans le vide ;

2° Les glandes lavées, dégraissées mécaniquement et lavées à l'éther, sont chauffées pendant 1 heure avec de l'eau en autoclave, à une température supérieure à 100°. Le bouillon obtenu est concentré dans le vide jusqu'à siccité ; il contient de 1 à 2 $^0/_0$ d'iode organique.

Procédé d'extraction des substances actives de la glande thyréoïde. F. Hoffmann, La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 102366, du 19 juillet 1896.)

Les glandes fraîches sont dégraissées, finement moulues ou hachées et triturées pendant plusieurs heures avec trois fois leur poids d'une solution physiologique (?) de sel marin. La masse est essorée et la liqueur, clarifiée par filtration, est précipitée avec une solution de tannin au dixième. On filtre à chaud, vers 70-80° et sèche.

Ce tannate peut être directement employé en médecine.

Procédé de préparation d'albumoses exemptes de peptones. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 1897, du 24 janvier 1898.)

On chauffe pendant quelques heures des solutions d'albumine ou d'albuminates avec un acide organique ou un sel d'acide organique. Lorsque le produit cesse d'être coagulable, on neutralise la liqueur, filtre et évapore à siccité dans le vide.

Procédé de préparation d'éthers phénoliques du glycocolle. Alfred Einhorn, Munich, transféré à Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 624772, du 9 mai 1899.)

Les éthers phénoliques du glycocolle de la forme générale :

$$(\text{alphyl}) - O - CO.\,CH^2.\,AzR^2$$

où AzR^2 représente un reste d'amine secondaire, s'obtiennent en mélangeant un éther halogènecétylphénylique avec une amine secondaire.

Ainsi, l'éther diéthylglycocolleguayacol s'obtient en mettant en contact le chloracétylguayacol avec la diéthylamine :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O.\,CH^3 \\ \diagdown O - CO.\,CH^2Cl \end{matrix} + AzH\,(C^2H^5)^2 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O.\,CH^3 \\ \diagdown O.\,CO.\,CH^2.\,Az\,(C^2H^5)^2 \end{matrix} + HCl.$$

Ce composé est une huile épaisse, peu soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Ses sels sont solubles à l'eau ; le chlorhydrate fond à 184° ; le bromhydrate à 204°. Chauffé avec des alcalis, l'éther diéthylglycocolleguayacol se saponifie en régénérant le guayacol.

BREVETS PRIS A PARIS

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication d'un agent de blanchiment, par Wächter, rep. par Assi et Genès. — (Br. 279496. — 5 juillet. — 20 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir du carbonate de soude avec de la chaux et un métal tel que zinc, étain, fer avec ou sans addition de chlorure de sodium jusqu'à formation d'une pâte homogène alcaline. On peut ajouter à ce mélange, pendant la cuisson, une matière grasse ou de la résine. La pâte obtenue est étendue d'eau, puis on la fait cuire un certain temps et on laisse déposer. On décante ensuite et on ajoute, au liquide clair, un mélange de fécule de pomme de terre et de carbonate de sodium calciné, de manière à obtenir une matière sèche pulvérulente.

Procédé pour la fabrication de nouveaux éthers de l'acide camphorique et produits nouveaux en résultant, par Société Kalle et Cie, rep. par Assi et Genès. — (Br. 279549. — 7 juillet. — 21 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des éthers camphoriques au moyen des éthers monalcoylés de la pyrocatéchine, en chauffant les différents composés, soit en solution dans un véhicule neutre, soit à l'état solide en présence d'un agent de déshydratation; celui qui convient le mieux est l'oxychlorure de phosphore. En employant un dissolvant, il se forme des quantités variables d'anhydride camphorique, et à la fois l'éther neutre et l'éther acide que l'on peut isoler au moyen des carbonates alcalins. En n'employant pas de dissolvant, on obtient presque exclusivement les éthers neutres.

Description. — *Exemple :* 200 kilogrammes d'acide camphorique, 248 kilogrammes de gaïacol, 350 litres de toluène sont maintenus à une ébullition lente dans un réfrigérant à reflux. On fait couler lentement 170 kilogrammes d'oxychlorure de phosphore. Après quinze à vingt heures d'ébullition, on séparé la solution de la résine qui s'est produite en faible quantité et on lave bien avec une solution diluée de soude du commerce (Na^2CO^3). On agite fortement la solution toluénique avec la liqueur alcaline pour éliminer le gaïacol non attaqué, puis on sépare le toluène par distillation. Le résidu contient l'éther de gaïacol camphorique et de l'anhydride camphorique. On fait recristalliser le produit deux fois dans l'alcool méthylique. L'éther cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 125-126°, très solubles dans l'alcool chaud, le benzène, le toluène. L'éther acide qui a été enlevé par les alcalis est retiré par acidification de la liqueur et par la ligroïne. L'éther monoéthylique pyrocatéchine obtenu de même fond à 133-135° C.

Désincrustant spécial, par Société anonyme des agglomérés chimiques pour le blanchiment du linge et autres objets, à Molembeck (Bruxelles), rep. par Assi et Genès. — (Br. 279630. — 9 juillet. — 25 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les désincrustants employés, tels que : soude caustique, tannate alcalin, extraits végétaux, avec des matières agglomérantes appropriées, telles que : carbonates alcalins et alcalino-terreux, de façon à constituer des agglomérés ou briquettes enrobant les désincrustants et à les protéger contre l'action de l'air.

Procédé de traitement des fécules et autres matières amylacées par les chlorures et hypochlorites alcalins, à l'effet d'obtenir un produit gommeux et gélatineux appelé « Vosgeline », par Brueder et Cie, à Arches (Vosges). — (Br. 279661. — 13 juillet. — 25 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les fécules à l'action des hypochlorites.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de fécule de pomme de terre préalablement délayés à froid, dans 80 à 90 litres d'eau, sont traités par 8 à 10 litres d'hypochlorite de potasse du commerce pendant quelques heures. On laisse déposer, on décante, sèche d'abord au-dessous de 50° C., puis on chauffe à l'étuve entre 60° et 100° C. suivant la transformation. Il faut, pour que la réaction se produise, qu'elle ait lieu en liqueur alcaline.

Perfectionnements dans la préparation de l'iodoforme, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 279993. — 23 juillet. — 7 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'ozone une solution alcaline d'un iodure.

Description. — On dispose dans un ballon, ou tout autre récipient de forme appropriée, le mélange d'iodure de potassium et d'alcool à 30 $^0/_0$ d'eau, on chauffe ce mélange à 50° C., tandis que l'on y fait passer un courant d'ozone. L'iodoforme se produit, pur et cristallisé, sur les parois du récipient et au sein même du liquide. Les cristaux d'iodoforme peuvent ensuite être aisément recueillis.

Pocédé de production d'acide chromique en partant des solutions de sels d'oxyde de chrome par oxydation au moyen de l'électrolyse, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280089. — 26 juillet. — 10 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Le procédé actuellement employé pour la régénération des chromates des solutions qui en contiennent est peu pratique. Dans le procédé électrolytique indiqué par Zeitz (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893 — 360. *Hilfsbüch f. Elektrotechnik*, v. Grawenckel, Strecker, Stauff, p. 506, 1895), le chrome, dissous dans une lessive de soude, est versé d'un côté de l'anode d'un vase muni d'un diaphragme, et le liquide cathodique est constitué par une solution de soude, il se forme du chromate de sodium à l'anode, tandis qu'à la cathode il se produit de la soude; le chromate peut être transformé en bichromate par électrolyse continue. Dans ce procédé, il y a, outre la grande consommation

d'énergie (au mieux 5 volts à une densité de un peu plus de 200 ampères par mètre carré) une perte d'acide sulfurique et de soude caustique, le chromate de soude n'étant employé qu'en liqueur sulfurique pour oxydation. Le nouveau procédé a pour but d'obtenir, d'une façon économique, le chrome en dissolvant le sel de chrome dans son acide respectif, soit le sulfate dans l'acide sulfurique.

Description. — On peut employer une solution faite avec 160 grammes d'oxyde de chrome et 350 grammes d'acide sulfurique dans 1 litre d'eau. On verse cette solution du côté de l'anode, tandis que du côté de la cathode, placée dans un vase doublé de plomb et muni de diaphragme, on emploiera, comme électrode, des plaques de plomb. Par l'action du courant, il se forme de l'acide chromique du côté de l'anode, tandis que du côté de la cathode il se dégage de l'hydrogène. En outre, un changement de la concentration de l'acide sulfurique se produit des deux côtés, la concentration augmentant à l'anode et diminuant à la cathode. La solution oxydée du côté de l'anode peut servir de suite comme oxydant dans la fabrication. Elle est réduite en oxyde de chrome ; on la verse du côté de la cathode, tandis que la solution primitivement à la cathode devient maintenant celle de l'anode.

Procédé pour l'électrolyse des solutions des combinaisons halogénées des métaux alcalins, particulièrement de leurs combinaisons chlorées sans emploi de diaphragmes, par Œsterreicher Verein fur Chemische und Metallurgische production, rep. par de Mestral. — (Br. 280152. — 29 juillet. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé pour l'électrolyse des solutions des sels alcalins avec des électrodes disposées les unes à côté des autres ou, suivant le cas, disposées à des hauteurs différentes, dont l'anode est recouverte d'une cloche ou autre dispositif qui la dépasse par la base, ce qui a pour effet de garantir une séparation ininterrompue des produits se formant aux électrodes en introduisant d'une façon constante de l'électrolyte dans l'espace de l'anode, en évacuant constamment de l'espace des cathodes la lessive alcaline produite, et en maintenant la formation des couches sans l'emploi d'un diaphragme.

Procédé de transformation des phosphates en vue de les rendre solubles dans le citrate, par Hasslacher, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280183. — 30 juillet. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à calciner ensemble les phosphates avec des sulfates alcalins et du charbon jusqu'à ce que le mélange devienne pâteux ou arrive à la fusion. On peut employer, au lieu d'un mélange de sulfate et de charbon, les sulfures.

Description. — *Exemple :* Phosphate de la Floride, 500 ; sulfate de potassium, 425 ; houille maigre, 120. Ou : Phosphate de la Floride, 500 ; sulfate de sodium, 360 ; houille maigre, 120.

Procédé de traitement des drèches pour les transformer en peptones, par Boéyé, chimiste, 122, rue de la Poste, à Bruxelles. — (Br. 280260. — 2 août. — 16 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des drèches pour transformer les matières azotées en peptones par traitement sous pression de 1 à 5 atmosphères, avec addition d'acide en faible proportion.

Description. — Les drèches sont battues avec de l'eau, de manière à ce que la liqueur marque 20° B. On y ajoute 1/4 % d'acide chlorhydrique, et on cuit le tout sous pression de 2 atmosphères, on filtre, presse et sèche.

Perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux, par Société dite Verein Chemischen Fabriken in Mannheim, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 280393. — 8 août. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer l'acide sulfureux sur des pyrites grillées en observant les indications suivantes : 1° Elimination absolue de toute humidité, *a*) tant en ce qui concerne l'air nécessaire à l'oxydation, *b*) qu'en ce qui concerne l'étanchéité de la construction et des organes de fermeture de l'appareil. On arrive à ce but pour *a*) en soumettant l'air à une dessication par l'acide sulfurique concentré, pour *b*) en construisant un appareil aussi imperméable à l'air que possible, et pouvant être maintenu, d'une façon durable, dans cet état d'étanchéité ; 2° Utilisation immédiate des corps ou oxydes destinés à servir de substance de contact après leur calcination, sans qu'ils aient eu à subir, d'une manière sensible, l'influence des agents atmosphériques ; ces substances de contact pourront être de l'oxyde de fer, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de cuivre, etc., ou des mélanges de ces corps entre eux, etc. ; 3° Marche de l'opération à une température telle que la possèdent les gaz sortant des fours de grillage et comprise, de préférence, entre 600 et 700° C., température à laquelle les résidus de pyrite doivent être maintenus pendant toute la marche de l'opération.

Procédé de préparation synthétique de matières présentant les réactions propres à toutes les albumines naturelles (?), par Société Lilienfeld, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 280462. — 10 août. — 22 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser des phénols quelconques ou un mélange de phénols avec des amido-acides ou leur mélange, à l'aide de l'oxychlorure, du pentachlorure de phosphore, de l'acide phosphorique, du sulfochlorure de phosphore.

Description. — On fond 20 grammes de phénol, et on ajoute approximativement la même quantité, 20 grammes, d'amido acide, puis on additionne peu à peu de 120 grammes d'oxychlorure de phosphore, et l'on chauffe lentement, avec toutes les précautions, jusqu'à ce qu'un échantillon du mélange dilué d'eau et rendu alcalin présente, avec une solution de sulfate de cuivre, la réaction du biuret. On traite la liqueur par l'alcool éthéré, on sépare le précipité par filtration, on redissout dans l'alcool et on reprécipite par l'éther, on dessèche dans le vide : c'est le composé chlorhydrique du nouveau corps. On précipite la matière par l'acide phosphotunsgtique ou on l'isole par la méthode de Pal, par le sulfate d'argent.

Système de fabrication de l'acide sulfurique par le grillage à l'air des minerais et l'action seule de l'air, par Sebillot, rep. par Chassevent. — (Br. 280512. — 11 août. — 23 novembre 1898.)

Ojbet du brevet. — Dispositif permettant à l'acide sulfureux, mélangé d'oxygène et d'azote provenant de la combustion du minerai sulfuré, de se mélanger intimement à un mélange de vapeur d'eau et d'air en proportions convenables et de passer ensuite sur différentes couches de pierre ponce, qui permettent la transformation complète de SO^3 en SO^4H^2.

Procédé de fabrication de la baryte, par Leroy et Legay, rep. par Thirion. — (Br. 280526. — 12 août. — 24 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la baryte consistant à chauffer au rouge du carbonate de baryte avec de l'oxyde de fer et du charbon pour faire un ferrite de baryte Fe^2O^3BaO, que l'on décompose par la chaleur au rouge sombre.

Procédé de préparation ou de traitement des dérivés ou des sels quiniqueux (?), par Grave, rep. par Prey. — (Br. 280615. — 16 août. — 25 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre la quinine moins amère en mélangeant de la paraffine.

Description. — *Exemple :* 300 grammes de quinine ou de ses sels, 100 grammes de paraffine, faire dissoudre la quinine dans suffisante quantité d'alcool; opérer de même pour la paraffine, mêler les solutions, distiller l'alcool, sécher et pulvériser.

Procédé de préparation de l'éther diphényltartrique, par Kreis, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 280638. — 17 août. — 26 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Réaction de l'oxychlorure de phosphore sur un mélange de phénol et d'acide tartrique.

Description. — On pulvérise du tartrate neutre de potassium, on chauffe longtemps à 120° et l'on met dans une cucurbite avec 2 molécules de phénol, on ajoute un tiers de la quantité d'oxychlorure (quantité totale, 4/3 de la masse moléculaire). On chauffe au bain-marie quinze heures. On ajoute peu à peu le reste de l'oxychlorure qui doit être tout ajouté pendant les dix premières heures et on laisse refroidir. On traite par l'eau à plusieurs reprises la matière huileuse qui se sépare. On neutralise par de l'eau ammoniacale, on lave de nouveau à l'eau, puis à l'alcool On reprend par l'alcool absolu et on hâte la cristallisation par agitation. On sépare l'alcool, on filtre sur plaque poreuse et on fait recristalliser deux fois pour purifier. Aiguilles soyeuses fusibles à 101°-102°.

Procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (280647. — 17 août. — 26 novembre 1898.)

Ojet du brevet. — Procédé ayant pour but de combiner l'acide sulfureux avec l'oxygène à l'aide des substances catalytiques habituelles, consistant en ce que les appareils contenant la masse catalytique de contact et recevant le mélange gazeux porté à la température de réaction et débarrassé, au besoin, des impuretés nuisibles, sont soumis à un refroidissement extérieur et réglable afin de leur enlever la chaleur en excès et nuisible à la réaction.

Description. — Description des appareils employés.

Procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 280648. — 17 août. — 26 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étendre la substance catalytique dans le tuyau de contact sans porter préjudice à la faculté de pouvoir refroidir celui-ci de l'extérieur, et sans laisser aux gaz d'autre chemin libre que celui-ci à travers la substance catalytique disposée en plusieurs couches minces, séparées les unes des autres et placées l'une au-dessus de l'autre sur des plaques perforées, dispositif qui transfère aux parties fixes du système la pression exercée par chaque élément catalytique tout en les empêchant d'exercer une pression les unes sur les autres.

Procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 280649. — 17 août. — 16 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé pour éliminer des mélanges gazeux, provenant du grillage des minerais sulfureux, le soufre produit d'une manière quelconque, formant des impuretés susceptibles d'empêcher l'action de la substance catalytique (platine), consistant à mélanger lentement les gaz chauds au moyen d'un courant de gaz ou de vapeur et à brûler complètement le soufre entraîné, puis à diluer, par addition de vapeur d'eau, l'acide sulfurique concentré qui se trouve dans les gaz chauds, et à transformer de cette façon les agglomérations pierreuses d'acide sulfurique avec les impuretés en une boue peu consistante, à empêcher la corrosion des appareils, ainsi que la formation de produits hydrogénés nuisibles, à refroidir peu à peu les gaz et à les soumettre à un lavage jusqu'à ce que des essais optiques et chimiques permettent d'en constater la pureté.

Procédé et appareils pour la préparation d'un composé à base d'hydrate de chlore permettant l'emmagasinement, le transport et le débit ultérieur du chlore, par Rosset, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280702. — 19 août. — 28 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Dissolution du chlore dans l'eau par compression et agitation.

Procédé de traitement du plomb, de l'étain, du cuivre, etc., et des alliages métalliques facilement fusibles en vue de la préparation des oxydes à l'état pulvérulent, par Bertou, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280803. — 23 août. — 1er décembre 1898.)

Objet du brevet. — Action de l'air sur les métaux ou leurs alliages finement pulvérisés et chauffés.

Perfectionnements apportés dans la fabrication du tétracétate de cellulose, par Comte Donnersmarck, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280848. — 25 août. — 2 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Action du chlorure d'acétyle en présence de l'anhydride acétique et de l'acétate de magnésium sur la cellulose sulfocarbonée en présence ou non d'un dissolvant.

Description. — *Exemple :* 1,6 kil. de cellulose sulfocarbonée, 1,4 kil. d'acétate de magnésium, 1,8 kil. de chlorure d'acétyle et 1 kilogramme d'anhydride acétique sont mélangés et additionnés de 12 kilogrammes de nitrobenzène ou autre dissolvant. On chauffe de manière à ne pas dépasser 70° C. On filtre chaud, on verse dans 40 à 50 litres d'alcool; l'acétate se précipite en fins flocons. On passe au filtre-presse. On concasse le produit et on le traite par l'eau à l'ébullition jusqu'à ce que toute trace de dissolvant organique ait disparu, puis on filtre, lave de nouveau à l'eau chaude et avec de l'acide chlorhydrique; on lave encore à l'eau pure jusqu'à disparition d'acide chlorhydrique, on presse et sèche à 80° C.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (19 octobre 1898. — 17 janvier 1899.)
Objet du brevet. — Préparation des autres éthers gras de la cellulose par un procédé analogue.

Perfectionnement dans la distillation sèche des lessives résiduelles organiques et des débris végétaux azotés et traitement des produits qui prennent naissance dans cette distillation, par Société Stikstoff Gewinnung Gesellschaft mit beschrankter Haftung, à Wenck, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280929. — 29 août. — 6 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'extraction de produits ammoniacaux des débris végétaux ou des lessives résiduelles organiques azotées, par exemple de distillerie, de sucrerie, par distillation sèche avec emploi d'alumine légèrement calcinée comme absorbant et réactif; il est avantageux d'ajouter de la dolomie pulvérisée en quantité proportionnelle à la teneur des cendres en chlorures alcalins. Au rouge l'alumine n'abandonne que très lentement l'eau absorbée et le chlorure de magnésium formé pendant la distillation sèche en présence de l'alumine donne vraisemblablement lieu aux réactions suivantes :

$$MgOCO^2 = MgO + CO^2 \qquad 2\,KCl + MgO = MgCl^2 + K^2O.$$
$$K^2O + Al^2O^3 = K^2O^4Al^2 \qquad MgCl^2 + H^2O = 2\,HCl + MgO$$

d'où il résulte une augmentation considérable du rendement en aluminate de potassium, et, par conséquent, en alcali utilisable. Les amines qui se dégagent sont décomposées en passant au rouge sur des oxydes alcalino-terreux incandescents.

Procédé d'extraction d'oxygène ou d'air suroxygéné pour les besoins industriels, par Claude, 2, rue Bérulle, à Saint-Mandé (Seine). — (Br. 281012. — 1er septembre. — 8 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Ce procédé est un perfectionnement du procédé consistant à dissoudre sous pression de l'air dans les liquides tels que l'acétone, l'éther, l'alcool, dans lequel on met à profit la différence bien connue de solubilité de l'oxygène et de l'azote. Il en diffère en ce sens que les appareils sont disposés pour que le travail de dissolution et celui de dégagement se forment à une température assez basse pour que la tension de vapeur du liquide choisi n'ait aucun inconvénient.

Composition spéciale pour fabrication de produits divers, par Baudot, industriel, à Vichy, et Fanchon, pharmacien-médecin, à Vichy (Allier). — (Br. 281096. — 8 septembre. — 8 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit réfractaire.
Description. — 1° Quartz, 140 parties; 100 parties d'argile vitrifiable; pierre de Volvic, 15-8; 2° Quartz, 25; argile réfractaire, 15.

Perfectionnement dans la fabrication du bioxyde de baryum, par Société Bonnet, Ramel, Giraud et Marnas, rep. par Freydier-Dubreul et Janicot. — (Br. 281108. — 7 septembre. — 8 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Ce procédé a pour but la préparation de bioxyde de baryum au moyen de la baryte anhydre. Il a surtout pour but la préparation de la baryte anhydre poreuse. On réalise cette opération de la façon suivante :
Description. — On prend de la baryte hydratée cristallisée ou non aussi pure que possible, on la mélange intimement avec un équivalent de carbone, environ 6 kilogrammes de carbone pour 157 kilogrammes de baryte cristallisée pure. On peut employer un carbone quelconque, mais aussi pur que possible, tel que houille, noir de fumée, poussier de coke, de charbon de bois, et, en général, toute matière capable de donner du carbone par la carbonisation. Ajoutons qu'il faut avoir soin d'employer ces matières carbonifères infiniment divisées si elles sont solides. Ceci fait, on chauffe le mélange dans des bassines en tôle ou fonte émaillée, pendant deux à trois heures à une température de 100 à 150° C., ce qui amène une fusion de la masse, une ébullition donnant finalement une masse noirâtre et solide, desséchée plus ou moins profondément ; on enlève ainsi une grande partie de l'eau. On prépare ensuite un creuset en plombagine, en terre réfractaire ou toute autre substance, de la façon suivante. On met au fond de ce creuset et sur tout son pourtour intérieur, une feuille de carton qui forme une véritable tapisserie dans l'intérieur du creuset. On y met le magma qui vient d'être obtenu, puis on applique par-dessus un morceau de carton, venant reposer sur ce magma, et, finalement, on ferme le creuset avec un couvercle qui laisse passer les gaz produits. Ce creuset est alors porté dans un four et chauffé au rouge vif (1000-1200°) pendant cinq à huit heures, après quoi on le laisse refroidir, soit dans le four, soit extérieurement après l'avoir sorti du four. Lorsque le refroidissement est complet, on retire un culot d'oxyde de baryum entièrement poreux et grisâtre, se détachant parfaitement du squelette carboné. Cet oxyde est peroxydé à la manière ordinaire.

Procédé de production d'acides naphtalinesulfoniques chlorés, par Rudolph, chimiste, à Offenbach (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 281178. — 6 septembre. — 12 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Faire réagir le chlore sur une solution des acides sulfoniques de la naphtaline ou de leurs sels. On peut employer, soit le chlore gazeux, soit le chlore naissant.

Description. — Dans une solution maintenue refroidie au moyen de l'eau et qui est composée de 25 kilogrammes de β-naphtaline-sulfonate de sodium dans 300 kilogrammes d'eau, on introduit du gaz chlore jusqu'à ce que le poids ait augmenté de 7 kilogrammes. On recueille les acides, soit par précipitation, soit par transformation en sels de soude, ou bien on purifie par cristallisations fractionnées. Le sel α_1 naphtaline-chlorée β_2 sulfoné se précipite d'abord, puis l'$\alpha_1\beta_1$. La chloruration peut se faire avec le chlore naissant en prenant un hypochlorite et de l'acide chlorhydrique, ou du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique.

Procédé et appareils pour la saturation, la vulcanisation et l'oxydation de matières fibreuses en vue de la production d'une matière destinée à servir comme isolant et pour d'autres applications, par Société dite Volinite Ld, rep. par Mennons et Thierry. — (Br. 281189. — 7 septembre. — 12 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre de la fibre végétale, avec une résine ou une huile de résine oxydable, ou avec les deux à la fois, et avec une huile non oxydable, telle qu'une huile de poisson raffinée convenablement, à l'action de la chaleur, destructive pour l'huile non oxydable, puis à une oxydation.

Description. — 1° Fibres, 10 parties en poids; résine, 5; huile de résine, 4; huile de poisson, 2; température, 130° C. pendant quatre heures et demie; 2° Fibres, 8 parties; résine, 4, huile de résine, 3; huile de poisson, 2; soufre, 1; température, 150° pendant deux heures et demie; 3° Fibres, 9 parties; résine, 3; huile, 3; huile de poisson, 3; température, 120° pendant deux heures.

Lubrificateur dit « Enduit universel », par Donati et Hornbostel, à Florence, rep. par Kanter. — (Br. 281294. — 10 septembre. — 15 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Mélange constitué par un savon additionné de divers sels, de plombagine et de stéatite.

Description. — Graisse, 10 parties; carbonate de soude Q. S. pour saponifier, cire végétale Q. S., suivant la consistance à donner; 5 à 10 % de sel ammonique, 10 du sel calcique de dinitronaphtol α, 1 à 2 parties d'un mélange bien intime de plombagine et de stéatite.

Perfectionnements apportés à la fabrication des peroxydes, par Bluwxenberg, rep. par Brandon. — (Br. 281349. — 13 septembre. — 15 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les oxydes inférieurs des métaux tels que le plomb, à l'action d'un courant électrique dans un électrolyte composé d'eau additionnée d'un sulfate alcalin ou d'acide sulfurique dilué. L'oxyde de plomb se convertit, avec facilité et rapidité, en peroxyde à mesure que le courant électrique traverse l'électrolyte.

Description. — Pour la fabrication du peroxyde de plomb, il y a avantage à prendre une plaque de métal, ordinairement du plomb, à la relier au pôle positif d'une pile, à l'introduire ensuite dans une cuve, puis à appliquer sur la plaque la litharge ou des oxydes métalliques semblables, en même temps que de l'eau, dans laquelle on a introduit du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque. On suspend alors, au-dessus de l'oxyde et dans l'eau, une plaque reliée au pôle négatif de la source d'énergie électrique. Cette plaque est de préférence perforée.

Procédé pour la préparation des sulfures alcalins, par Héroult, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 281370. — 13 septembre. — 16 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les sulfates alcalins dans un appareil composé d'une grille faite de tuyaux refroidis par un courant d'eau et placée de telle sorte que les gaz réducteurs la traversent et que le sulfate à réduire se trouve maintenu, soit au contact du charbon lui-même, soit dans une atmosphère réductrice sans que le sulfure puisse prendre contact avec les parois.

Procédé de préparation du ferrocyanure de potassium comme sous-produit de la distillation de la houille, par Schrœder, rep. par Nauhardt. — (Br. 281456. — 19 septembre. — 20 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'un sel de protoxyde de fer, aux eaux servant à l'absorption de l'ammoniaque pour en extraire ensuite le ferrocyanure d'ammonium que l'on décompose par la chaux; le ferrocyanure de calcium est ensuite décomposé par le carbonate de potassium.

Perfectionnements apportés et relatifs au traitement des solutions de carbonate de soude résultant de l'électrolyse du chlorure de sodium, ainsi qu'aux appareils servant à ce traitement, par Hargreaves, rep. par Thirion. — (Br. 281384. — 12 septembre. — 18 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Les buts de cette invention sont : 1° De permettre l'emploi, avec succès, dans les fabriques électrolytiques de la soude, des diaphragmes poreux, c'est-à-dire ceux qui permettent au chlorure de sodium non décomposé de se rendre du compartiment de l'anode au compartiment de la cathode, dans les cellules électrolytiques, ou des diaphragmes collodionnés devenus poreux par un long usage; 2° d'obtenir séparément, au moyen de solutions renfermant des proportions relatives variables de chorure desodium non décomposé, du carbonate, ou du carbonate et du bicarbonate de sodium relativement exempts de chlorure ou de chlorure relativement exempt de carbonate et rendu, si on le désire, capable de servir à nouveau dans les cellules électrolytiques, et 3° de fournir des appareils appropriés à la mise en œuvre du procédé. Les dispositifs peuvent varier.

Procédé pour extraire l'alumine des minerais alumineux, par Raynaud, rep. par Frey. — (Br. 281581. — 19 septembre. — 22 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le minerai à l'action de l'acide sulfureux pour rendre l'alumine soluble et permettre de l'isoler ou de l'extraire avec facilité. Il comprend également

les moyens de rendre facilement attaquables, par les acides, les minerais difficilement attaquables en les mélangeant avec un corps sulfuré tel que la pyrite, les charrées de soude ou un sulfure alcalin.

Description. — On peut, par exemple, avec la bauxite, ajouter 10 % de sulfate de sodium et du charbon en quantité suffisante pour réduire. La matière obtenue est versée dans l'eau, puis traitée par l'acide sulfureux; le sulfite d'alumine est transformé directement en sulfate par un oxydant tel que le bioxyde de baryum ou d'hydrogène.

Procédé de fabrication de dérivés d'acide urique et de formaldéhyde et de leurs dérivés alcoylés, par Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 281728. — 21 septembre. — 28 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide urique en solution alcaline par de la formaldéhyde ; on peut substituer à l'acide urique les acides monométhylés 1-3-9 ou diméthylés 1-3. Dans ces combinaisons, le carbone de l'aldéhyde est entré directement en liaison avec un azote de l'acide. On obtient ainsi le dérivé oxyméthylénique suivant : $R = AzH + CH^2O = R = AzCH^2OH$. La preuve de cette combinaison, c'est que l'hydrogène transforme le corps en dérivé urique alcoylé $RCH^2OH + H^2 = R = Az.CH^3 + H^2O$.

Description. — Dissoudre 1 partie d'acide urique avec 1 partie (2 molécules et demie) de KAO à 80 % dans 15 parties d'eau en chauffant. Laisser refroidir à la température de la chambre et ajouter 1,5 d'aldéhyde formique en solution concentrée et laisser reposer. Au bout de quelques heures, aciduler. La solution claire est traitée par le charbon. On filtre après quelques heures et le liquide filtré donne un acide oxyméthylénique en prismes compacts et brillants répondant à la formule $C^6H^6Az^4O^4 + H^2O$. L'eau s'en va en chauffant longtemps à 120°-130° C. Ce corps ne comporte pas de point de fusion.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (2 novembre 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — On peut opérer à chaud sans alcali avec les acides uriques alcoylés.

Description. — *Exemple* : *Acide méthyl* (3) *oxyméthylénurique.* — Chauffer dans un appareil à reflux 1 partie d'acide méthyl (3) urique avec 30 parties d'une solution d'aldéhyde formique à 4 %. Après une demi-heure, on obtient une solution limpide, après quoi on chasse l'aldéhyde formique en excès, puis on évapore à nouveau. Le produit formaldéhydique se sépare ainsi à l'état de petits cristauxfins. Quant à l'acide urique, il ne forme pas un dérivé monoaldéhydique, mais il fixe 2 molécules d'aldéhyde (*Ber.* 30-2514.)

Procédé de fabrication de charbon pour les applications électriques et notamment pour les lampes à arc, par Société dite Chemische Thermo Industrie Gesellschaft mit beschrankter Haftung, rep. par Assi et Genès. — (Br. 281703. — 27 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à noyer le charbon dans un mélange d'oxydes, sulfures, ou sels oxygénés d'une part, et de magnésium, d'alumine, de carbure ou le mélange de ces corps bien divisés ; puis on met en réaction suivant le procédé du brevet n° 265124.

Procédé d'utilisation des pyrites et de divers résidus industriels, par Faucheux, 13, boulevard Montparnasse (Paris). — (Br. 281739. — 29 septembre. — 28 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à brûler la pyrite et à faire passer l'acide sulfureux qui se dégage dans des polysulfures ou sulfures pour produire de l'hyposulfite. La pyrite à moitié combinée donne du sulfate.

Perfectionnements apportés à la fabrication des carbures de calcium et de magnésium, par Woods et Byron, rep. par Blouin. — (Br. 281796. — 1er octobre. — 30 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer des vapeurs de pétrole au rouge, par de l'oxyde de fer, en dérivés $C^2H^2CH^4$ et hydrogène, puis à se servir de ce mélange gazeux pour chauffer un mélange de charbon et de chaux. La température est alors de 5000° Fahrenheit.

Procédé pour la fabrication du carborundum, par Société Métallurgique et Chimique du Nord, à Margen-Barœul. — (Br. 281814. — 6 octobre. — 30 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer d'abord vers 2000° un mélange de 75 % de minerai alumineux et de silice et 25 % de charbon. On arrête, on laisse un peu refroidir, puis on concasse le produit. On mélange à nouveau avec 25 % de charbon et 75 % de matière obtenue. Au bout de trois heures, la réaction est terminée. On chauffe à la soufflerie dans les deux phases, de manière à obtenir 2700 à 2800°.

Procédé d'enrichissement des phosphates au moyen de l'acide sulfureux, par Ranson et Gouthière, rep. par Thirion. — (Br. 281834. — 3 octobre 1898. — 4 janvier 1899.)

Objet au brevet. — Traitement des phosphates par l'acide sulfureux, formation de bisulfite, réduction du bisulfite et transformation en sulfure. Décomposition du sulfure par l'acide carbonique, dégagement d'hydrogène sulfuré et transformation en sulfure de calcium qui est soumis de nouveau à l'action de l'acide carbonique. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est reçu dans une solution de bisulfite de calcium, formation d'hyposulfite et précipitation de soufre. Chauffer l'hyposulfite au-dessus de 60° C.; il y a dépôt de soufre et formation de sulfite de calcium d'où l'on régénère l'acide sulfureux.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber

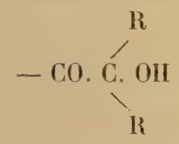
ESSENCES. — HUILES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de préparation d'une essence de violette synthétique. Ph. Barbier, à Lyon, transféré à L. Durand, Huguenin et Cie, à Bâle. — (Br. américain 517552, du 10 janvier 1899.) (*Chem. Ztg.*)

Les aldéhydes de la formule $C^{10}H^{16}O$, comme le citral, par exemple, se condensent, sous l'action des alcalis avec la méthylpenténone (oxyde de mésityle). En traitant le produit de condensation, purifié par rectification, par un agent de condensation acide, on le transforme en une kétone isomérique, bouillant vers 162°, sous une pression de 10 millimètres de mercure, liquide jaunâtre possédant une agréable odeur, rappelant celle de la violette ou de la racine d'iris.

Procédé de préparation de parfums à odeur d'iris ou de violette au moyen du cymène. Albert Verley, à Courbevoie, près Paris. — (Br. allemand 101128, du 29 août 1897.)

L'introduction du reste kétonalcoolique :



dans la molécule du cymène, donne naissance à des alcools de la formule générale :

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^7 \\ CO - C(R)(R).\,OH \\ CH^3 \end{cases}$$

R étant un atome d'hydrogène ou un reste alcoolique monovalent. Ces alcools et leurs éthers possèdent une odeur agréable de violette ou d'iris.

On fait agir sur le cymène, en présence de chlorure d'aluminium, un chlorure d'acide, comme le chlorure d'acétyle, de propionyle, etc., pour obtenir une kétone du type :

$$C^6H^3\ (C^3H^7)\ (CH^3)\ (CO.\ CHRR)$$

que l'on transforme, par l'action du brome en solution dans le chloroforme ou dans un solvant analogue, en kétone bromée :

$$C^6H^3\ (C^3H^7)\ (CH^3)\ (CO.\ CBrRR)$$

Celle-ci, chauffée en solution alcoolique avec un sel organique, échange Br contre un reste d'acide et donne un éther kétonalcoolique.

$$C^6H^3\ (C^3H^7)\ (CH^3)\ (CO.\ C\ [O.\ COR]\ RR).$$

On peut aussi obtenir directement la kétone halogénée en traitant le cymène par un chlorure d'acidyle bromé, chloré ou iodé, par exemple le chlorure de monochloracétyle.

Par saponification, les éthers kétonalcooliques donnent les alcools correspondants du type cherché.

Procédé de séparation du citronellal d'avec le citral. Julien Flatau et Henri Labbé, à Paris. — (Br. allemand 101540, du 22 février 1898.)

Le procédé repose sur la propriété du citronellalbisulfite de sodium de donner, par double décomposition avec des sels de baryum, avec $BaCl^2$ par exemple, un sel insoluble, le citronellal bisulfite de baryum, tandis que la combinaison bisulfitique du citral ne précipite pas par les sels de baryum.

Le citronellal bisulfite barytique est un sel cristallin, lourd, facile à séparer et à purifier.

D'après cela, la liqueur contenant en mélange les dérivés bisulfitiques des deux aldéhydes est traitée par un sel de baryte. On déterminera, par un essai préalable, la proportion approchée des aldéhydes et emploiera, pour 100 grammes de citronellal bisulfite de sodium calculé dans la liqueur, 60 grammes de chlorure de baryum.

La séparation effectuée, on déplace l'aldéhyde citronellal du précipité et le citral des liqueurs mères par l'un des procédés connus, par exemple au moyen d'un alcali.

Procédé de préparation du géraniol et du citronellol. Julien Flatau et Henri Labbé, à Paris. — (Br. allemand 101549, du 12 décembre 1897.)

Le procédé est basé sur l'inégale solubilité des éthers phtaliques acides du géraniol et du citronellol dans la ligroïne.

A la température ordinaire, 20-25° C., ces éthers sont solubles dans la ligroïne ; mais vers — 5°, l'éther géranylphtalique se sépare quantitativement, sous forme d'huile, tandis que l'éther citronellylphtalique reste en dissolution.

On réalise pratiquement la séparation des deux alcools, géraniol et citronellol, en chauffant leur mélange, préalablement purifié, avec de l'anhydride phtalique. On reprend par une lessive de carbonate de sodium et agite avec de l'éther pour éliminer le reste des impuretés, puis on déplace par un acide le mélange des éthers phtaliques.

Ce mélange est dissous dans de la ligroïne et la dissolution, refroidie vers — 5° donne un dépôt huileux d'éther géranylphtalique. Les éthers séparés sont saponifiés, et les alcools obtenus sont purifiés par une dernière rectification dans le vide.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Perfectionnement au procédé de soudure de l'aluminium. F. George, à Laeken, près Bruxelles. — (Br. anglais 18731, du 12 août 1897.)

Le procédé consiste à chauffer jusque vers le rouge sombre les objets à souder et à les tremper dans un bain composé de 1 partie de sel marin et deux parties d'essence de térébenthine ou d'un autre hydrocarbure. On saupoudre légèrement les surfaces à rapprocher avec du borax et on soude à l'aluminium ou à l'aide d'une soudure riche en aluminium.

Procédé de réduction de l'oxyde d'étain ou des ràclures de débris de fer blanc pour récupération de l'étain métallique. J. C. Taliaferro, à Baltimore. — (Br. américain n° 616161, du 20 décembre 1898.)

Les cendres d'étain provenant du désétamage de débris de fer blanc ou les débris plus ou moins oxydés d'alliages stanniques, métal blanc, soudures, etc., sont chauffés à une température relativement élevée avec de l'acide stéarique ou un autre acide gras analogue, peu volatil, en présence d'un bain en fusion d'étain ou d'alliage où le métal réduit se dissout.

Procédé perfectionné de préparation d'alliages de cuivre et de fer. J. Burns, à Vérona (Etats-Unis). — (Br. américain 616599, du 27 décembre 1898.)

Aux métaux en fusion on ajoute, avant la coulée, une certaine quantité de résine et d'alcali caustique, c'est-à-dire d'un savon de résine.

Traitement de minerais complexes ou de résidus métallurgiques contenant du fer, du cuivre, du plomb et du zinc, L. P. E. Jacob, à Paris. — (Br. allemand 100425, du 6 janvier 1898.)

On soumet les minerais pulvérisés à un grillage sulfatant ; après extraction du produit, on isole par précipitation fractionnée des lessives le cuivre et le fer au moyen d'oxyde de zinc ou de magnésie, le zinc par déplacement à la magnésie. Quant au sulfate de plomb resté dans le résidu insoluble, on en extrait le métal par voie sèche.

Les lessives de sulfate de magnésie résiduelles sont évaporées à sec et le sulfate, décomposé par calcination, fournit de la magnésie, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux qui rentrent en fabrication.

Procédé de récupération des métaux nobles amalgamés. E. Bohon, à Anderlecht, près Bruxelles. — (Br. allemand 100478, du 8 mai 1898.)

Pour extraire les métaux nobles des amalgames, l'auteur attaque ces derniers par l'acide nitrique qui dissout le mercure et l'argent, laissant inattaqués l'or et le platine. De la solution nitrique on précipite l'argent par un réactif convenable.

Procédé pour argenter l'aluminium. O. P. Nauhardt, à Paris. — (Br. allemand 100786, du 1er mai 1898.)

L'argenture de l'aluminium par galvanoplastie s'opère dans un bain monté avec environ parties égales de nitrate d'argent et d'un phosphate alcalin, plus particulièrement de phosphate d'ammonium. On opère à froid.

Procédé de préparation de sulfures métalliques par électrolyse. J. W. Richards and Ch. W. Rœpper, à Bethléem. Pensylvanie (Etats-Unis). — (Br. allemand 100876, du 27 avril 1898.)

L'électrolyte contient le métal dont on veut obtenir le sulfure à l'état d'hyposulfite ; l'anode est formée par une plaque du même métal, la cathode par un métal inattaquable ou par une plaque de substance conductrice quelconque.

Le procédé est applicable plus particulièrement à la préparation de sulfures métalliques employés comme couleurs, sulfures de mercure, de cadmium par exemple.

Procédé pour revêtir l'aluminium de dépôts métalliques de couleur foncée. G. Weil et A. Lévy, à Paris. — (Br. allemand 100889, du 3 février 1898.)

On traite les objets à décorer par une solution alcaline d'un sel métallique, comme une solution ammoniacale d'oxyde de cobalt ou de nickel, additionnée ou non d'un cyanure ou sulfocyanure alcalin. L'aluminium se dissout superficiellement et il se forme à la surface du métal un dépôt équivalent de métal, nickel ou cobalt. On peut modifier la structure de ce dépôt en se servant de l'objet d'aluminium comme cathode dans une cellule galvanique.

Procédé d'affinage du cuivre par électrolyse. E. A. Smith, Anaconda (Etats-Unis). — (Br. américain 617886, du 17 janvier 1899.) (*Chem. Ztg.*).

Les solutions impures de sulfate de cuivre obtenues en attaquant le métal brut par l'acide sulfurique dans un bain galvanique où le cuivre fonctionne comme anode sont concentrées à cristallisation. On sépare la plus grande partie du sel de cuivre en cristaux presque purs. On concentre à nouveau les liquides-mères dans un appareil où ils offrent à l'air une grande surface de contact. Le fer se sépare peu à peu à l'état de sel basique ou d'oxyde. Après refroidissement, on ajoute une proportion d'hyposulfite alcalin suffisante pour déplacer l'antimoine et l'arsenic. Il reste dans la liqueur de l'acide sulfureux libre qui fonctionne comme réducteur lorsqu'on ajoute l'acide ainsi régénéré partiellement au bain galvanique d'attaque.

Procédé pour dissoudre galvaniquement les dépôts de cuivre ou de nickel à la surface des objets en fer, fonte ou acier. J. Rœder, à Berlin. — (Br. allemand 100975, du 12 mars 1898.)

Les débris et déchets de fonte, fer ou acier nickelés ou bronzés, sont disposés comme anodes dans un

bain galvanique constitué essentiellement par une solution de nitrate de sodium. Lorsqu'on électrolyse par un courant de faible tension (ne dépassant pas 2 volts), les métaux appliqués, cuivre et nickel, se dissolvent seuls ; le fer n'est pas attaqué.

Procédé électrolytique pour recouvrir l'aluminium ou d'autres métaux de couches minces de cuivre, d'argent, d'or ou de nickel. G. Weil et A. Lévy, Paris. — (Br. anglais 22961, du 6 octobre 1897.)

Le procédé consiste à recouvrir l'aluminium d'un dépôt de cuivre sur lequel on fixe ensuite galvaniquement par les procédés ordinaires de la galvanoplastie de l'argent, de l'or ou du nickel.

On prépare un bain de chlorure de cuivre ammoniacal, additionné de cyanure ou de sulfocyanure et d'un réducteur comme la pyrocatéchine, l'hydroquinone, l'acide pyrogallique ou autres composés analogues employés comme révélateurs en photographie.

Les bains suivants peuvent être montés d'une manière analogue, ou neutres ou même acidulés par un acide organique comme l'acide gallique ou l'acide tartrique.

Séparation électrolytique des métaux, spécialement du zinc. C. Hoepfner, à Francfort. (Br. allemand 101177, du 19 juin 1895.)

L'appareil employé se compose de cellules positives et négatives séparées par des diaphragmes inattaquables. L'électrolyte est formé par une solution de chlorure ou mieux d'acétate de zinc. L'anode peut être un métal quelconque autre que le zinc, plomb, cuivre, alliages contenant du bismuth, de l'antimoine, etc. Pour empêcher le métal de l'anode, dont le sel diffuse à travers le diaphragme dans la cellule négative, de se déposer en même temps que le zinc, on ajoute au liquide de la cathode un composé qui précipite le sel formé ; par exemple dans le cas du plomb, on ajoutera du sulfate de zinc qui donnera par double décomposition avec l'acétate de plomb du sulfate insoluble et de l'acétate de zinc.

Il est difficile de voir la raison de cette complication.

Procédé de préparation du glucinium. L. Liebmann, à Francfort. — (Br. allemand 101326, du 9 février 1898.)

La réduction de la glucine ou de minerais riches en glucinium comme le chrysobéryle s'effectue au four électrique, en présence d'un fondant comme le fluorure de calcium. On rend la scorie plus fusible par addition de sel marin.

Procédé d'extraction de l'or de ses solutions cyanurées. W. A. Caldecott, à Johannesburg (République Sud-Africaine. — (Br. américain 620100, du 28 février 1899.) (*Chem. Ztg.*).

L'auteur déplace l'or de ses solutions dans le cyanure en filtrant celles-ci à travers des copeaux de zinc préalablement amalgamés par traitement au moyen d'un sel de mercure, de sublimé par exemple.

Procédé de fabrication de l'acier au creuset. A. Reynolds, à Sheffield.— Br. anglais 26063, du 9 novembre 1897.) (*ibid.*)

On sait que la fabrication de l'acier au creuset est longue et consomme beaucoup de combustible. On réalise une économie de temps et de charbon considérable en chargeant les creusets avec de l'acier amené préalablement à fusion dans un four ou un convertisseur. Avant d'être coulé dans le creuset l'acier peut être traité par un métal (magnésium, aluminium, sodium ou autre), capable de réduire l'oxyde qu'il contient.

Procédé de fabrication de fonte, d'acier au creuset. J. Schadeloock, à Trieste. — (Br. allemand 101555, du 3 avril 1898.)

La charge des creusets est soigneusement débarrassée mécaniquement ou par décapage de rouille et autres impuretés superficielles pouvant agir comme oxydant durant la fusion. On ajoute d'autre part une proportion convenable d'un agent réducteur très actif, magnésium, aluminium, pour réduire toute trace d'oxyde ou de sel (silicate) formé.

Procédé de traitement de minerais ou déchets métallurgiques pulvérulents. J. Rudolph et J. Landin, à Stockholm. — (Br. suédois 9563, du 25 octobre 1897.) (*Chem. Ztg.*)

Le procédé est applicable à l'extraction du métal des oxydes de fer naturels ou artificiels, du zinc de la calamine, de l'étain, de la cassitérite, du cuivre, du tungstène, de l'aluminium de leurs minerais oxydés.

Soit à traiter par exemple de l'oxyde de fer à 65 $^0/_0$ Fe soit 89,7 $^0/_0$ d'oxyde salin. On mélangera :

Oxyde salin, en poudre fine	1000 kilogrammes
Anthracite pulvérisé	180 »
Goudron de houille	30 »
Sang desséché, pulvérisé	15 »

En remplaçant dans ce mélange l'anthracite par un combustible minéral plus azoté, on pourra économiser une partie du sang. Celui-ci peut d'ailleurs être remplacé par la moitié de son poids de ferrocyanure.

On malaxe soigneusement ces matériaux dont on forme des briquettes que l'on chauffe vers 400° C. Elles éprouvent à cette température un retrait qui augmente leur densité. On les porte au sortir du four de grillage réducteur dans un four à fusion Les gaz qui s'échappent durant la première chauffe et la fusion sont condensés dans une chambre et passent ensuite dans un appareil à absorption d'ammoniaque.

Selon la nature de la gangue, on ajoute à la charge des substances convenables pour faciliter la fusion des scories.

Procédé d'extraction des sables ou minerais aurifères. J. G. Black, à Dunedin et R. C. Skeet, à Oamaru (Nouvelle Zélande). — (Br. américain 620215, du 28 février 1899.) (*ibid.*)

Les auteurs emploient pour solubiliser l'or des minerais, sables ou déchets aurifères, une liqueur chlorurante obtenue en ajoutant un manganate alcalin à une solution étendue d'acide chlorhydrique.

Comme exemple d'une semblable liqueur, ils citent la composition :

Eau	100 gallons
Acide sulfurique concentré	10 à 20 livres
Sel marin	12 à 20 »
Manganate alcalin	8 à 9 onces

Leur brevet décrit un appareil pour la lixiviation méthodique du minerai pulvérulent au moyen du liquide ci-dessus.

Procédé de préparation d'alliages d'aluminium F. D. James et M. B. Fox, à Gloucester. — (Br. anglais 272881, du 26 novembre 1897.)

Pour obtenir des alliages d'aluminium à titre bien déterminé les auteurs allient d'abord à part les métaux à dissoudre dans l'aluminium par exemple :

Cuivre, nickel ou zinc et phosphore.

Cuivre, nickel, zinc, cobalt, manganèse, phosphore ou autres combinaisons du même genre. De l'alliage complexe obtenu, ils ajoutent une proportion convenable, de 5 à 25 °/₀ par exemple à l'aluminium fondu.

Pour faire agir le phosphore sur le premier alliage, on se sert avantageusement de l'artifice suivant : on forme, avec l'alliage d'une précédente opération un corps creux dans lequel on enferme la dose de phosphore voulue Au contact de l'alliage fondu, les parois de cette sorte de récipient fondent en mettant à nu le phosphore qui se dissout peu à peu dans le bain.

Perfectionnement à la fabrication d'alliages d'aluminium. W. Pearson, privilège russe 1058, du 12 août 1898.) (*Chem. Ztg.*).

L'addition de quelques centièmes de cobalt, de 0,1 à 5 °/₀ à de l'aluminium industriellement pur augmente la dureté de ce métal et lui communique des propriétés mécaniques intéressantes. Pour préparer de semblables alliages, l'auteur fond l'aluminium dans un creuset de nickel fermé ; il traite le bain par une petite quantité de sublimé, puis coule le métal, en débouchant une ouverture ménagée dans le fond du creuset dans un autre creuset où l'on vient d'amener à fusion le cobalt à allier.

Perfectionnement aux liqueurs d'extraction de l'or, du cuivre, et autres métaux. J. C. Richardson, à Londres. — (Br. anglais 29572. du 14 décembre 1897.)

Les liqueurs employées par l'auteur sont des solutions chlorurantes obtenues en ajoutant un oxydant, particulièrement un manganate ou permanganate à des solutions de perchlorure de fer. Durant l'action de semblables liqueurs sur le minerai pulvérisé, on peut injecter de l'air dans la masse, à la fois comme moyen d'agitation renouvelant les surfaces de contact et comme oxydant, maintenant le titre et l'activité du solvant. Le procédé peut être conjugué avec l'amalgamation ou avec l'extraction au cyanure.

Procédé de traitement de la galène, perfectionnement au procédé du brevet, n° 2883 de 1893. A. Pigott, à Saint-Leonards (Sussex). — (Br. anglais 142, du 3 janvier 1898.)

Dans la galène fondue on comprime de l'air ou de préférence un gaz indifférent comme l'azote, le gaz carbonique, etc. Le sulfure de plomb volatilisé ou le mélange dissocié de vapeurs, de soufre et de plomb est dirigé dans une chambre de condensation où on injecte une proportion d'air convenable pour obtenir les oxysulfures $Pb^3S^2O^8$ et $Pb^3S^2O^9$. Les vapeurs entraînant ces oxysulfures sont reprises et comprimées dans du sulfure de plomb fondu pour donner du plomb et du gaz sulfureux.

Nouvel alliage métallique. J. P. Fullerton, à Londres. — (Br. américain 623209, du 18 avril 1899.) (*Chem. Ztg.*)

Le nouvel alliage est un plomb dur contenant environ 1 °/₀ de cuivre et 1 °/₀ de bismuth. Sa composition est approximativement :

Plomb	91
Antimoine	7
Bismuth	1
Cuivre	1

Pour obtenir un alliage homogène on procède comme suit : une fraction du plomb est chauffée jusqu'à la température de fusion du cuivre et l'on y dissout la dose voulue de ce métal en limaille, en remuant. Dans un autre creuset on a fondu l'antimoine, soit seul, soit avec un peu de plomb ; on mélange les deux alliages, ajoute le reste du plomb et finalement le bismuth en remuant avec soin.

Procédé pour déposer électrolytiquement le zinc sur du fer. O. Sherard Cowper-Coles, à Londres. — (Br. américain 623888, du 25 avril 1899.) (*ibid.*)

Pour obtenir des dépôts de zinc cohérents et compacts, il faut empêcher qu'il se sépare en même temps que le métal de l'hydrogène qui donne lieu à la formation de mousse ou d'éponge de zinc. A cet effet, on ajoute à l'électrolyte de sulfate de zinc, du sulfate ferrique qui se réduit en brûlant l'hydrogène et se réoxyde au contact de l'anode.

Procédé de réduction de sulfures métalliques. J. Durie, à Elmira (N. Y.) Etats Unis. — (Br. américain 624000, du 2 mai 1899.)

L'auteur attaque les minerais de plomb sulfuré par de l'acide sulfurique additionné de nitrate al-

calin, à la température de 100° C. environ. Le sulfate de plomb formé est lavé par décantation et finalement sur filtre. En le traitant par des liqueurs contenant du carbonate alcalin partiellement caustifié, il le transforme en carbonate basique de plomb.

Extraction des métaux nobles de leurs dissolutions dans les cyanures. Ch. B. Jacobs, transféré à « Ampere Electro-Chemical Company », East-Orange (N. J.) Etats-Unis. — (Br. américain 624040, du 2 mai 1899.) (*ibid.*)

Les solutions cyanurées des métaux nobles obtenues en extrayant les minerais ou sables aurifères sont rendues alcalines et traitées par de l'hydrogène phosphoré gazeux. L'or et l'argent se séparent à l'état métallique, les métaux non nobles à l'état de phosphures (?). On sépare les derniers par un traitement chimique approprié.

Procédé de séparation électrolytique du cobalt d'avec le nickel. A. Cœhn et E. Salomon, à Gœttingen. — (Br. allemand 102370, du 4 mars 1898.)

Les auteurs utilisent pour la séparation des métaux cobalt et nickel la propriété que possède le premier de ces éléments de se séparer des solutions de ses sels, sulfate ou nitrate, à l'anode, sous forme de peroxyde. Le nickel, dans les mêmes conditions reste dissous ou forme un enduit métallique à la cathode.

Procédé de préparation de l'argent métallique des sels halogénés. L. Vanino, à Munich. — (Br. allemand 102003, du 24 juin 1898.)

Les précipités de sels halogénés d'argent, chlorure, bromure et iodure se réduisent en argent métallique lorsqu'on les met en contact avec des solutions alcalines caustiques ou carbonatées ou des solutions alcalino-terreuses d'aldéhyde formique.

Nouvel alliage d'aluminium. W. D Allen, à Hunstville (Alabama) Etats-Unis. — (Br. américain 624605, du 9 mai 1899) (*Chem. Ztg.*)

Le nouvel alliage est formé d'aluminium avec 2 à 3 °/₀ de platine et 0,12 à 2 °/₀ d'iridium. L'auteur ne dit pas comment il s'y prend pour réaliser un pareil alliage.

ELECTROMÉTALLURGIE. — ELECTROTECHNIQUE

Nouvel élément thermo-électrique. Hartmann et Braum, à Francfort s/M-Bockenheim. — (Br. allemand 100704, du 1er juin 1898.)

Le nouvel élément est formé d'une soudure de fil de platine avec un fil d'un alliage de nickel-platine. La force électro motrice développée par un semblable élément est environ double de celle que l'on obtient avec un couple platine et platine-rhodium.

Electrolyse de chlorures alcalins au moyen d'une cathode de mercure. Solvay et Cie, à Bruxelles. — (Br. allemand 100560, du 19 mars 1898.)

Pour éviter la formation inverse de chlorure alcalin au contact de l'amalgame obtenu par électrolyse d'un chlorure alcalin avec le bain électrolytique, on dispose l'appareil de manière à maintenir au-dessus du mercure une couche de haute densité de solution saline, ne contenant pas de chlore libre. Inversement l'anode se trouve au contact d'une liqueur de faible densité, saturée de chlore. Dans ces conditions, on obtient le maximum de rendement électrolytique. Pour le réaliser, on établit un courant continu des deux couches de liquide qui pénètrent à l'une des extrémités de l'appareil et ressortent à l'extrémité opposée pour se recharger à nouveau de sel ou être débarrassée de l'excès de chlore et retourner dans l'appareil avec une densité toujours à peu près identique.

Perfectionnement à la construction du four électrique. J. L. Roberts, à Niagara-Falls. — (Br. allemand 100476, du 8 juillet 1897.)

La sole du four est constituée par une sorte de tablier sans fin qui se meut lentement et reçoit à l'entrée dans le four une charge continue de charbon et de chaux. Cette charge passe à proximité de deux électrodes fixées dans les parois opposées du four et entre lesquelles jaillit l'arc voltaïque. Elle quitte la zone de réaction après avoir été transformée en carbure et est recueillie sous forme de plaque sans fin que l'on brise au fur et à mesure de sa sortie de l'appareil.

Nouveau four électrique à courant polyphasé. H. Maxim, à Londres et W. H. Graham, à Trowbridge. — (Br. allemand 100477, du 4 septembre 1897.)

Deux ou trois électrodes séparées sont réunies en série avec le conducteur d'un courant à phases de même nombre que le nombre des électrodes. Chacune des électrodes est reliée par un crayon de charbon avec une autre électrode commune par où passe le courant de retour, disposée le long de la paroi opposée du four.

Liquide excitateur pour batteries secondaires. A. Werner, à Londres. — (Br. allemand 100972, du 18 mars 1898.)

Le liquide excitateur est formé d'une dissolution de sulfates de cadmium, magnésium et zinc. Le magnésium dans cet électrolyte joue le rôle d'un durcissant ou agglomérant pour le métal qui se dépose sur l'électrode négative. Le sulfate de zinc peut être remplacé par le sulfate d'un autre métal du groupe du fer.

Procédé de préparation de vases poreux pour l'électrotechnique. J. L. Dobell, à Harlesden (Angleterre). — (Br. allemand 101133, du 4 février 1898.)

La matière des plaques ou vases poreux est composée d'un mélange de magnésite calcinée et finement moulue, aggloméré au moyen d'une solution aqueuse ou alcoolique d'acide borique. La pâte est travaillée au moulin, formée au moyen de l'outillage de la porcelainerie, puis, après dessiccation, fortement calcinée.

Nouvelles électrodes pour la métallurgie ou autres applications de l'énergie électrique. Chemische Fabrik auf Aktien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br. anglais 23352, du 11 octobre 1897.)

Les nouvelles électrodes sont constituées par des plaques de substance inattaquable, porcelaine, mica, verre, émail, pierres réfractaires aux acides, etc. que l'on couvre d'un revêtement d'alliage à base de métal, or, platine, etc. Pour pouvoir amener l'enduit métallique à fusion aux températures atteintes dans le four à porcelaine, on ajoute au métal noble une petite quantité de bismuth ou d'un autre métal capable d'abaisser convenablement le point de fusion. L'épaisseur de la couche de platine, etc., ainsi formée peut être augmentée galvaniquement.

Nouveau diaphragme pour cellules électrolytiques. « Actiengesellschaft der chemaligen Œstlichen Staats Salinen », Saint-Pétersbourg. Privilège russe 869, du 18 juin 1898.) (*Chem. Ztg.*)

La matière première de ces diaphragmes est constituée par des carbonates alcalino-terreux, de préférence des calcaires naturels de porosité convenable et taillés en plaques. On peut aussi mélanger de pareils carbonates pulvérulents, par exemple de la craie et de la magnésie calcinée, et obtenir par compression de la masse humectée d'eau des diaphragmes suffisamment résistants.

Le chlore n'agit que très lentement sur le calcaire, surtout sur le calcaire cristallin et en forme de blocs compacts. Ces diaphragmes sont par suite plus résistants à l'action de ce gaz que ceux que l'on emploie d'habitude. L'expérience a montré qu'avec un travail ininterrompu, ils pourraient fournir un service de plus de six mois. Ils ont de plus l'avantage de n'offrir qu'une faible résistance au passage du courant.

Électrodes pour accumulateurs. C. Marschner, privilège russe 917, du 30 juin 1898 (*ibid.*)

Les électrodes artificielles sont constituées par les matériaux habituels auxquels on ajoute du succin ou d'autres résines fossiles analogues On dissout le succin, solubilisé par calcination préalable, dans un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine ou dans un autre solvant approprié. Dans la liqueur chaude on incorpore l'oxyde de plomb, etc., en quantité suffisante pour obtenir une pâte de consistance convenable pour le moulage dont on garnit les supports en plomb dur formant le squelette de l'électrode. Le liant est suffisamment actif pour qu'il soit inutile de soumettre ces plaques à la pression. On les sèche à température moyenne, puis on les trempe pendant quelques jours dans l'acide sulfurique dilué.

Ces plaques sont plus légères que les plaques habituelles d'accumulateurs, elles sont élastiques et durables et surtout très résistantes au choc et à des trépidations soutenues.

Procédé de revivification des boues de peroxyde de plomb mélangé de sufate des batteries d'accumulateurs. J. Julien, à Bruxelles. — (Br. allemand 101524, du 7 janvier 1898.)

Les dépôts des accumulateurs, constitués par un mélange de sulfate et de peroxyde de plomb, sont fondues avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, KCl, NaCl ou $MgCl^2$. Par lixiviation, on enlève du sulfate et de l'hydrate alcalin et on obtient comme résidu de l'oxychlorure de plomb cristallin que l'on peut employer directement pour la confection des plaques d'accumulateurs.

Procédé pour utilisation des sels résiduels de batteries galvaniques. Jos. Lones, à Smethwick (Angleterre). — (Br. américain 620466, du 28 février 1899 (*Chem. Ztg.*)

Le procédé est destiné à tirer parti des liquides épuisés de batteries galvaniques où le zinc représente le métal positif et dont le liquide excitateur est une lessive alcaline caustique.

On traite la solution alcaline de zinc par un sulfure alcalin qui précipite le zinc. Après séparation du sulfure de zinc, on ajoute aux lessives un oxydant qui transforme en sulfate les composés thioniques ou sulfureux divers. Ce sulfate est caustifié par un traitement à l'eau de baryte et la lessive alcaline régénérée est évaporée à degré convenable pour servir de nouveau comme liquide excitateur.

Procédé pour rendre incombustibles les garnitures textiles destinées à l'isolation des cables électriques. A. Holmer, à Stockholm. — (Brevet suédois 9692, du 18 mai 1898.)

Les substances organiques entrant dans la garniture isolante des canalisations électriques sont d'abord desséchées puis plongées dans des solutions chaudes de borax ou d'autres borates, ou d'acide borique, additionnées d'un épaississant, sucre, dextrine, gomme ou analogue. Les substances ainsi imprégnées n'ont rien perdu de leur pouvoir isolant.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation du nitrite de sodium. L. Elsbach et B. Pollini, à Berlin. — (Br. allemand 100430, du 23 février 1898.)

Dans un mélange chauffé à fusion de salpêtre et de soude caustique, on introduit peu à peu de la blende pulvérisée. La réduction s'effectue suivant une réaction nette et quantitative, la cuite conservant jusqu'à la fin une fluidité suffisante.

On reprend par l'eau et après séparation de l'oxyde de zinc, concentre les lessives à cristallisation. Comme elles ne contiennent, à côté du nitrite, d'autre sel que du sulfate, la purification n'offre aucune difficulté. L'oxyde, qui ne contient que des traces de soufre, peut être directement traité à l'instar d'une blende calcinée pour extraction de zinc métallique.

Emballage des alcalis caustiques en futs de bois. Salzbergwerk Neustassfurt, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 100429, du 28 novembre 1897.)

Pour mettre le bois à l'abri de l'action corrosive des alcalis caustiques et permettre d'emballer et de transporter ceux-ci dans des futs en bois, on enduit l'intérieur du fut avec une substance qui soit sans action sur le ligneux et en même temps indifférente aux alcalis. Tels sont, par exemple, les carbonates

ou bicarbonates alcalins et, de préférence, les silicates. La présence de ces composés dans les lessives alcalines n'offre, dans la majeure partie des cas, aucun inconvénient.

Procédé de préparation du cyanogène. Denis Lance et Raphael-Louis-Emmanuel, De Bourgade, à Paris. — (Br. allemand 100775, du 22 août 1897.)

D'après Langlois, on obtient du cyanure d'ammonium en dirigeant le gaz ammoniac sur du charbon chauffé au rouge. En appliquant ce procédé dans la pratique, on perd à l'état de gaz libre près de 75 % de l'azote ammoniacal, par suite de la dissociation du gaz ammoniac à la température élevée de la réaction.

On obtient de meilleurs rendements en utilisant le gaz ammoniac seulement comme véhicule pour les éléments hydrogène et azote. Les réactions peuvent s'écrire :

$$2AzH^3 + 2H + C = C^2(AzH^4)^2 \text{ Carbure d'ammonium}$$
$$C^2(AzH^4)^2 + 2Az = 2CAz(AzH^4)$$

Au lieu d'azote et d'hydrogène, on peut employer de l'air dépouillé de son oxygène par la combustion de gaz hydrocarbonés, tels que C^2H^2,C^2H^4,CH^4, ou de mélanges de pareils gaz obtenus par la distillation sèche de la houille ou de substances organiques.

Le gaz ammoniac est obtenu par la distillation d'eaux ammoniacales. On préparera, par exemple à l'avance, dans un gazomètre un mélange de

Gaz ammoniaque	80 litres
Gaz hydro carboné	2000 »
Azote atmosphérique.	200 »

et l'on dirigera ce mélange dans la colonne à réaction chargée de charbon chauffé au rouge.

Procédé de caustification du carbonate de baryte. A. Leroy et A. Segay, à Paris. — (Br. allemand 100969, du 27 mars 1898.)

Sur le carbonate de baryte sec et chauffé, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré qui déplace le gaz carbonique. Sous l'action de la vapeur d'eau, à une température un peu plus élevée, le sulfure de baryum obtenu se métamorphose en hydrate ou baryte caustique et dégage son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Les réactions s'effectuent dans des cornues disposées par paires, séparées par un réfrigérant amovible qui sert, dans la seconde phase de la réaction, à condenser l'eau formée pour diriger l'hydrogène sulfuré sec sur le carbonate chargé dans la cornue jumelle.

Procédé de préparation de blanc de plomb, de nitrate d'ammonium et de silicate de sodium W. Garroway, à Netherfield, Lanarkshire. — (Br. anglais 22395, du 30 septembre 1897).

Le brevet anglais 2489, de 1896 (1), décrit un procédé d'attaque du nitrate de sodium par l'acide silicique qui, à haute température, en présence de vapeur d'eau surchauffée, donne du silicate de sodium et de l'acide nitrique. Ce dernier s'échappe mélangé de vapeurs nitreuses que l'on régénère dans des colonnes en poterie contenant de l'oxyde ou des débris de plomb. Le nitrate de plomb obtenu est neutralisé par l'ammoniaque et précipité sous forme de carbonate basique dans des appareils où l'on comprime du gaz ammoniac et du gaz carbonique en proportions calculées suivant la basicité du produit que l'on veut préparer.

On sépare le blanc de plomb des liqueurs de nitrate d'ammonium d'où l'on extrait ce sel par évaporation et cristallisation.

Le résidu de silicate alcalin de la première opération peut être caustifié, c'est-à-dire transformé par addition de chaux caustique en une lessive de soude, que l'on sépare par décantation du précipité de silicate de chaux.

Procédé de préparation d'aluminates alcalins. H. S. Blackmore, à Mount-Vernon (N.-Y.), Etats-Unis. — (Br. américain 618772, du 31 janvier 1899.)

Si l'on traite un sel alcalin en fusion par de l'alumine contenant une quantité convenable d'eau, soit combinée (hydrate), soit simplement interposée ou absorbée, l'alumine s'unit à l'alcali et déplace l'acide.

On peut, d'après ce procédé, déplacer l'acide chlorhydrique du sel marin en ajoutant, peu à peu par fraction, à un bain de sel fondu, de l'hydrate d'alumine ou de l'alumine convenablement humide.

L'aluminate alcalin est décomposé par les procédés connus en hydrate d'alumine et alcali caustique ou carbonaté.

Procédé de préparation de sels de potassium. W. T. Gibbs et « Electro-chemische Werke Buckingham », à Québec. — (Br. anglais 24525, du 22 octobre 1897.)

La potasse contenue dans certaines roches, comme le feldspath, devient aisément soluble lorsqu'on fond ce silicate avec de la chaux ou de la craie, au four électrique.

Si l'on emploie, au lieu de calcaire ordinaire, un phosphate naturel de CaO,Al^2O^3, etc., la scorie obtenue par fusion contient aussi bien la potasse que l'acide phosphorique à l'état facilement soluble et assimilable. On peut l'employer directement, après pulvérisation, comme engrais artificiel.

Procédé de préparation des métaux alcalins, de leurs oxydes et cyanures. G. Wolfram, à Rœdelheim, près Francfort s/M. — (Br. allemand 101374, du 23 mars 1898.)

On fait agir sur un hydrate alcalin en fusion un carbure métallique (alcalin ?). Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène qui entraînent les vapeurs du métal alcalin que l'on condense et recueille en dirigeant les produits de la réaction dans une chambre de condensation convenable.

En faisant agir le métal alcalin sur le résidu ou sur de l'hydrate alcalin chauffé à part jusqu'au

(1) Brevets du *Monit. scient.*, 1897, p. 120.

rouge vif, on obtient les oxydes alcalins anhydres et, si l'on dirige en même temps de l'oxygène dans la masse, les peroxydes correspondants.

Enfin si, dans le premier stade de la réaction, on combine l'action du carbure avec celle d'un composé azoté ou de l'azote libre, de préférence du gaz ammoniac, on obtient du cyanure comme produit principal de la réaction.

Extraction de l'acide carbonique des mélanges gazeux au moyen d'un monocarbonate N. Raydt, à Stuttgard. — (Br. allemand 101390, du 13 avril 1897.)

Pour faciliter et activer l'absorption du gaz carbonique, mélangé à d'autres gaz, par un carbonate solide, il convient de chauffer le mélange gazeux avant de l'envoyer dans le récipient à absorption.

Procédé de préparation de cyanures et d'autres combinaisons azotées. D. Lance, à Paris et R. L. E. de Bourgade, à Enghien-les-Bains. — (Br. anglais 26326, du 11 novembre 1897) (1).

Pour amener l'azote à entrer en combinaison, on dirige ce gaz mélangé d'hydrogène et d'ammoniaque sur du charbon chauffé vers 1000-1100° C. Il se forme transitoirement de l'acétylure ou carbure d'ammonium $(AzH^4)^2C^2$. Ce composé s'unit à l'azote libre pour donner naissance à du cyanure d'ammonium $CAz.AzH^4$.

Au lieu des gaz purs, on peut employer des mélanges de gaz d'eau, de gaz de générateur et de gaz hydrocarboné en proportions telles qu'il y ait en présence environ 80 litres d'ammoniac sous forme de gaz produit par évaporation d'eaux ammoniacales, 2000 litres d'hydrocarbures gazeux et 200 litres d'azote. Ce mélange traverse lentement des tubes de porcelaine émaillée où ils passent sur le charbon fortement chauffé. Le produit de la réaction, en traversant des solutions alcooliques de soude ou de potasse caustique, forme des cyanures alcalins et met en liberté l'ammoniaque que l'on recueille pour servir à de nouvelles opérations.

Si l'on ajoute du fer sous forme de tournure ou de limaille au contenu des appareils à absorption alcalins, on obtient des ferrocyanures au lieu de cyanures.

En envoyant les gaz de réaction dans une solution étendue de chlorure ferreux, chauffée vers 60°, il se forme directement du bleu de Berlin et du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on sépare par cristallisation.

Procédé de préparation de l'acide oxalique et des oxalates. M. Goldschmidt, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. anglais 26172, du 10 novembre 1897.)

Le formiate de sodium se transforme quantitativement en oxalate par exposition en vase clos à une température de 400-410° jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. On reprend, après refroidissement, par l'eau à 33° C., pour dissoudre la plus grande partie du carbonate alcalin. Le résidu d'oxalate est purifié par cristallisation et transformé par les procédés connus en acide oxalique ou oxalates divers.

Procédé de caustification du carbonate de baryum. W. Feld, à Linz s/Rh. — (Br. allemand 101734, du 19 mai 1897.)

La caustification du carbonate de baryum par la seule application de la chaleur est rendue difficile et incomplète par la formation, à la surface des fragments de substance partiellement décarbonatée d'une sorte d'enduit demi vitrifié qui empêche la dissociation ultérieure du carbonate. On peut éviter cet inconvénient en empêchant l'accès, dans le four, de toute trace d'humidité qui, aussitôt absorbée par la baryte caustique, donne naissance à de l'hydrate fusible. A cet effet, il convient de n'employer comme combustible que du charbon bien sec et sans hydrocarbure (coke, anthracite) et d'entourer le four d'une enveloppe en tôle qui le garantisse contre l'humidité venant de l'extérieur.

Procédé d'oxydation électrolytique des manganates en permanganates. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 101710, du 4 janvier 1898.)

L'oxydation du manganate alcalin en permanganate se réalise avec le meilleur rendement et d'une manière continue lorsqu'on tient le liquide de l'anode, qui est séparé de la cathode par un diaphragme, continuellement saturé de manganate et d'hydrate alcalin que l'on ajoute sous forme solide; le permanganate étant tout à fait insoluble dans ces lessives concentrées, se sépare au fur et à mesure de sa formation et peut être extrait périodiquement.

Procédé pour obtenir du chlorure de potassium riche. E. Junger, à Hanovre. — (Br. allemand 102075, du 15 octobre 1897.)

Les chlorures de potassium bruts, en particulier ceux pauvres en chlorure de magnésium comme la sylvinite, sont concassés et extraits à chaud par les eaux-mères d'une précédente opération. On décante les lessives et les refroidit aussi rapidement que possible jusqu'à — 10° C. en remuant. Il se sépare du chlorure de potassium relativement pur. Les eaux-mères retournent au bac à extraction.

Par refroidissement brusque, au-dessous de 0°, les sels étrangers restent en dissolution et le chlorure de potassium se dépose seul.

Le produit ainsi obtenu est plus pur que celui qui se sépare par le refroidissement lent des liqueurs vers 0° seulement, produit qui contient une plus grande proportion de sels de sodium et de magnésium et que l'on est obligé de purifier ensuite par déplacement.

Procédé de préparation de tungstates alcalins. J. Hutton, à South-Whiteinch-Lanarkshire. — (Br. anglais 30053, du 20 décembre 1897.)

Les minerais de tungstène, en général stannifères, sont chauffés à une température de 900° C. au plus, après avoir été pulvérisés et soigneusement mélangés avec du sel de soude. Il se forme un tungstate soluble que l'on reprend par l'eau et qui est industriellement pur, tandis que l'étain et les autres oxydes métalliques demeurent dans le résidu.

---

(1) Voir plus haut le brevet allemand 100775, des mêmes auteurs. Le présent brevet en complète les indications.

Procédé de préparation du chlore. A. Vogt et A. B. Scott, à Glasgow. — (Br. américain 623447, du 18 avril 1899.)

Le procédé repose sur l'action d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique sur l'acide chlorhydrique. Il consiste à faire circuler horizontalement, dans le même sens, du gaz chlorhydrique et de l'acide sulfurique chauffé, à la surface duquel est amené continuellement l'acide nitrique nécessaire pour la réaction. Comme principe, le procédé a été essayé souvent, sans succès. Sa valeur dépend des appareils employés dont la description est à lire dans l'original.

Nouvelle substance de contact pour réactions catalytiques Actien Gesellschaft Fur Zink Industrie « anciennement » Wilhelm Grillo, à Oberhausen et M. Schroeder, à Dusseldorf. — (Br. allemand 102244, du 17 mai 1898.)

On s'est servi jusqu'ici, d'après les indications de Winckler, de substances insolubles et poreuses, comme support pour le corps actif dans les réactions de contact (fabrication de l'anhydride sulfurique avec l'amiante platinée).

Les supports les plus employés ont été, outre l'amiante, le coton de verre ou la laine de scories, la terre d'infusoires, etc. Nous employons pour cet usage des sels solubles à base d'alcalis, de terres alcalines ou de métaux lourds. Les substances de contact ainsi obtenues sont plus faciles à préparer et à régénérer et en même temps plus actives.

Dans la préparation de l'anhydride sulfurique au moyen des gaz de grillage des pyrites, la substance de contact est, au bout d'un temps plus ou moins long, insuffisamment active à cause des poussières entraînées, déposées à sa surface. Pour en régénérer le noir de platine, on dissoudra le support soluble dans l'eau et attaquera le résidu par l'acide chlorhydrique concentré qui laisse le platine pur.

Procédé de préparation de combinaisons solubles de la baryte, en particulier de l'hydrate de baryum. Ch. B. Jacobs, transféré à « Ampère Electro-Chemical Company, à East-Orange (N. Jersey). (Br. américain 624041, du 2 mai 1899) (*Chem. Ztg.*)

Pour transformer un sulfate en son oxyde et notamment le sulfate de baryum en baryte caustique, l'auteur chauffe le sulfate naturel avec une proportion de charbon insuffisante pour le réduire en totalité en sulfure. Le mélange de sulfure et sulfate est ensuite fondu au four électrique où il se transforme en oxyde avec dégagement d'acide sulfureux.

Procédé d'obtention du prussiate jaune au moyen des composés azotés contenus dans le gaz de houille. W. Schroeder, à Wiemelhausen. — (Br. américain 624383, du 22 mai 1899) (*ibid.*)

Les produits gazeux de distillation de la houille sont dirigés dans une solution aqueuse de chlorure ferreux. Par distillation de cette liqueur avec un lait de chaux, on obtient du ferrocyanure de calcium. Celui-ci donne, par double décomposition avec du carbonate de potassium, le prussiate soluble que l'on isole et purifie par cristallisation.

CÉRAMIQUE. — VERRE. — ÉMAUX

Perfectionnement à la préparation du verre sulfaté. Gœrisch et Cie, à Dresde. — (Br. allemand 101864, du 21 avril 1896.)

Pour provoquer la réduction du sulfate de la fritte, on ajoute à celle-ci des substances organiques fluides, goudron, huiles d'anthracène ou des substances dissoutes, par exemple de la résine, de la cérésine, paraffine ou autres analogues en dissolution dans un véhicule hydrocarboné. La condition essentielle est que la substance organique ne soit pas entièrement volatilisée à la température de réduction du sulfate.

CIMENT. — CHAUX. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de traitement des scories de haut-fourneau pour leur emploi comme ciments. A. D. Elbers, à Hoboken (N. Jersey). — (Br. américain 617241, du 3 janvier 1899) (*Chem. Ztg.*)

Les scories de haut fourneau, finement divisées, sont partiellement désulfurées par l'action d'une solution étendue d'acide nitrique. On les imprègne ensuite avec une solution de sel de soude (?)

Préparation d'un enduit résistant à l'eau et à l'air. H. Lœsner, à Leipzig Lindenau. — (Br. anglais 28484, du 2 décembre 1897.)

On mélange du ciment avec du sable siliceux et une huile siccative ou un vernis. On ajoute un pigment minéral pour la teinte désirée.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé pour obtenir l'amidon, en particulier l'amidon de pommes de terre par fermentation. S. Benni (privilège russe, du 12 septembre 1898) *Chem. Ztg.*)

Les pommes de terre, lavées et découpées, sont recouvertes d'eau dans de grands bacs en bois ou des marmites de fonte. Le niveau du liquide doit dépasser de 0,90 m. à 1 mètre la surface des tubercules, cette colonne liquide empêchant l'accès de l'oxygène jusqu'au ferment qui est anaérobie. L'eau est chauffée à 35° et maintenue, durant toute l'opération, à cette température. On excite la fermentation au moyen de cultures pures des bactéries du beurre (*bacillus amylobacter*, *clostridium butyricum* ou *bacillus butyricus*). On peut aussi se servir comme levain du produit de fermentation de pommes de terre non arrivées à maturité et non lavées, abandonnées sous l'eau tiède jusqu'à complet ramollissement. On ajoute ces tubercules ramollis à une plus grande masse de pommes de terre maintenues à l'abri de l'air à 30-35°, comme on l'a expliqué plus haut.

Lorsque la fermentation marche régulièrement, on prélève une partie du produit, avant la fin de

l'opération, pour déterminer la fermentation d'autres cuves. Il faut de quatre à huit jours pour résoudre toute la substance cellulaire de la pomme de terre et libérer la substance amylacée qui se rassemble au fond du récipient et qu'on lave et sèche, comme à l'ordinaire.

ALCOOL. — ETHER. — VINAIGRE

Procédé de filtration de l'alcool à travers du charbon de bois. Franz Pampe, à Halle s/M. — (Br. allemand 100548, du 25 mars 1896.)

La filtration de l'alcool dilué à travers une succession de filtres à charbon fournit une meilleure épuration lorsqu'on refroidit le liquide avant son passage dans le dernier filtre.

Procédé pour enlever l'aldéhyde des flegmes. C. Killing, à Dusseldorf. — (Br. américain 617400, du 10 janvier 1899) (*Chem. Ztg.*)

Le procédé consiste à envoyer les flegmes ou les têtes de rectification riches en aldéhyde dans une sorte de tour assez élevée, chauffée vers 38-45° C. En raison de leur inégale expansion (?), les vapeurs d'aldéhyde vont s'assembler dans la partie supérieure de l'appareil d'où on les balaye par un courant d'air. L'alcool qui s'écoule au bas de l'appareil est débarrassé de la plus grande partie de l'aldéhyde.

Perfectionnement à la préparation de l'alcool éthylique. E. Zdarek, à Vienne. — (Br. anglais 21878, du 24 septembre 1897.)

La saccharification de la cellulose ou du bois s'opère au moyen d'eau à 0,1-3 % d'acide sulfurique, chauffée à 130-170° dans des autoclaves où l'on produit, en y comprimant à l'aide de pompes un gaz inerte, un excès de pression sur la tension de la vapeur à la température actuelle de 1 1/2 à 2 atmosphères. Il est avantageux, avec certaines matières premières, d'ajouter une trace d'acide nitrique.

Le moût est traité par du lait de chaux en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique seulement, puis réchauffé à 118-130° dans un autoclave à détendeur permettant aux composés empyreumatiques et aux acides volatils (acétique) de distiller avec la vapeur d'eau. On peut aussi purifier ces moûts en neutralisant la totalité de l'acide et soumettant à l'électrolyse qui détruit les empyreumes et décompose les sels organiques en acide carbonique et hydrocarbures.

Le moût purifié est neutralisé exactement à nouveau, ramené à concentration convenable, et mis en fermentation avec une bonne levure.

Nouveaux produits pour la dénaturation de l'alcool. Joh. E. Lang, à Berne. — (Br. américain 618207, du 24 janvier 1899.)

Les produits obtenus par la distillation sèche du pyrolignite de calcium brut contiennent une série de kétones bouillant depuis 57 jusqu'à 250°. Parmi ces kétones on trouve :

les homologues de l'acétone (diméthylkétone)
éthylméthylkétone, butyral, diéthylkétone
méthylpropyl et méthylisopropylkétone, etc.

Tous ces corps, ou leur mélange, constituent des dénaturants d'un usage commode et dont il est impossible de débarrasser l'alcool par un procédé économique.

Méthode de distillation de l'alcool. K. Fryklind, à Helsingborg. — (Br. danois 2189, du 23 février 1898) (*Chem. Ztg.*)

L'appareil est disposé pour permettre la rectification sous pression réduite sans qu'il y ait à entretenir le vide par la pompe durant la rectification. Ceci s'obtient sans peine avec des formes d'alambic bien connues.

La distillation, s'effectuant en vase entièrement clos, ne donne lieu à aucune perte d'alcool ; en raison de la température très basse qui règne dans le double fond ou le serpentin, il ne se produit aucune modification chimique des produits moins volatils ; enfin, les empyreumes sont séparés plus nettement que par la distillation à la pression atmosphérique.

Procédé de préparation d'alcools au moyen des carbures métalliques. B. J. Atterbury, à New Maldon, T. Macalpine, à Chiswick et « Alcohol syndicate », à Londres. — (Br. anglais 1208, du 15 janvier 1898.)

Le procédé repose sur la formation d'acides éthylsulfurique et vinylsulfurique par combinaison directe de l'éthylène ou de l'acétylène avec l'acide sulfurique.

Pour préparer l'alcool éthylique, on dirige un courant de gaz éthylène ou un mélange à volumes à peu près égaux d'acétylène et d'hydrogène à travers une série de flacons de Woulff contenant de l'acide sulfurique concentré et chaud. La pression dans les premiers flacons doit être assez considérable. On distille ensuite avec de l'eau l'acide éthylsulfurique formé qui se dédouble par hydrolyse en alcool et acide étendu.

Pour déterminer la réaction il est avantageux d'ajouter à la charge acide une petite dose préalable d'alcool ou de faire barbotter le gaz dans un premier flacon contenant de l'alcool absolu.

On obtiendra de l'acide éthylsulfurique en envoyant dans le même appareil un mélange de gaz hydrogène et acétylène :

$$C^2H^2 + H^2 + SO^4H^2 = SO^4 \begin{cases} C^2H^5 \\ H \end{cases}$$

En opérant avec l'acétylène seul, on prépare l'acide vinylsulfurique et l'alcool vinylique correspondant $C^2H^3.OH$.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé de préparation de lubrifiants au moyen de savons acides contenant de l'eau d'hydratation. Gronewald et Strommel, à Elberfeld. — (Br. allemand 100705, du 5 avril 1898.)

On dissout dans des huiles minérales, animales ou végétales, des proportions variables de savons acides, à base d'alcalis ou de terres alcalines et contenant encore de l'eau d'hydratation. On obtient ainsi des masses de consistance butyreuse qui sont d'excellents lubrifiants pour les organes de machines lourdes ou tournant à grande vitesse.

Marmite évaporatoire pour la séparation de la glycérine des lessives de saponification. F. Mendel, à Erfurt. — (Br. allemand 100881, du 27 novembre 1897.)

La marmite brevetée est munie d'un faux fond percé de trous, munis chacun d'un ajutage conique de quelques millimètres de hauteur. Les dépôts de sels s'effectuent en grande masse sur ce faux fond sans devenir un obstacle pour la concentration ultérieure des eaux glycérinées.

Nouveau savon antiseptique. Prob. Ehrhardt, à Augsbourg. — (Br. américain 618248, du 24 janvier 1899) (*Chem. Ztg.*)

L'antiseptique ajouté au savon, savon d'huile ou de résine, est l'albuminate de mercure ou un autre composé albuminoïde du mercure.

Procédé de préparation de pommades indifférentes, conservant leur consistance jusque vers 100° C. E. Franck, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 101689, du 13 mai 1898.)

Les corps de pommade présentement brevetés s'obtiennent en fondant ensemble un acide gras libre, acide stéarique, palmitique, arachique, avec un oxyde, zinc, calcium, magnésium ou aluminium, et un corps gras. Ce sont des dissolutions ou émulsions de sels alcalino-terreux ou de sels des métaux zinc, aluminium, dans un corps gras. Ces pommades ne fondent qu'à des températures supérieures à 100°, d'où la possibilité de stériliser, après incorporation, les extraits végétaux ou autres corps organiques altérables qu'on y a délayés.

Procédé d'épuration des huiles et graisses. C. Culmann, à Hambourg. — (Br. anglais 26191, du 10 novembre 1897.)

Pour enlever toute odeur de rance et diminuer l'odeur spécifique des huiles ou graisses, on les émulsionne avec une solution concentrée d'alun et traite la mixture pendant quelque temps par la vapeur d'eau surchauffée. Les composés odorants sont entraînés, en partie, par la vapeur d'eau ; le reste des impuretés se rassemble sous forme de colloïde plus ou moins épais avec la solution d'alun.

Procédé de traitement de la graisse du suint. J. Hopkinson, T. Cowling and F. Illingworth, Bradford (Yorkshire). — Br. anglais 29612, du 14 décembre 1897.)

Le procédé de traitement s'applique à la graisse du suint ou graisse de laine, soit que celle-ci ait été extraite par lavage, traitement à l'aide de solvants ou par savonnage et précipitation par un acide des lessives obtenues. Il est également applicable aux produits obtenus par distillation de ces matières brutes.

a) La première opération consiste en une saponification partielle par traitement avec une quantité insuffisante de lessive de soude ou de potasse caustique. En ajoutant du sel marin ou un autre sel alcalin, on détermine la séparation de la portion non saponifiable unie à des fractions saponifiables mais non saponifiées. Cette couche fournit la lanoline brute. La lessive soutirée est une dissolution de savons et d'alcools gras. On y ajoute un peu d'alcool méthylique ou éthylique, d'alcool dénaturé et l'on extrait à la benzine qui se charge des alcools gras. Ceux-ci sont utilisables comme lubrifiants.

Le savon resté dans la dissolution aqueuse est isolé par les moyens connus et utilisé comme agent de décreusage, comme émulsionnant ou de toute autre façon.

b) Le procédé précédent peut être modifié comme suit. Par emploi d'une plus forte dose d'alcali, addition d'alcool et chauffage sous pression, on obtient une attaque complète de tous les produits saponifiables. On extrait tous les produits neutres et les alcools gras, cholestérine et isocholestérine par la benzine. Au repos la solution benzénique se sépare en deux couches : la supérieure abandonne à l'évaporation un mélange d'alcools gras qui constitue un lubrifiant de très haute viscosité. La couche inférieure fournit un savon à usage domestique ou industriel.

Perfectionnement à la préparation des graisses consistantes pour essieux, machines, etc., G. Gartzke, à Londres.

On emploie communément le graphite (plombagine) et la poudre de mica pour former avec les huiles et corps gras des graisses consistantes pour les organes de machines lourdes. Ces préparations changent de consistance, se fluidifient par l'élévation de température et perdent leur efficacité. L'auteur a trouvé que la poudre de pyrite de fer, en raison de sa dureté et de la facilité avec laquelle elle glisse sur elle-même donne des produits bien supérieurs aux types habituels à base de graphite, mica ou autres analogues.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé pour remplacer le lait employé comme agent émulsif dans la fabrication du beurre artificiel (margarine) par une dissolution d'émulsine ou par le lait d'amandes contenant de l'émulsine. H. Michaelis, Berlin. — (Br. allemand 100.922 du 21 juillet 1897).

On peut remplacer le lait employé dans la fabrication du beurre artificiel, et qui a l'inconvénient de rendre ce beurre plus altérable, par des dissolutions d'emulsine (synaptase) ou par des extraits végétaux contenant un ferment émulsif comme le lait d'amandes par exemple.

Procédé de préparation d'un extrait de levure. A. D. Watson, à Mitcham (Surrey). — (Br. anglais 22.846 du 5 octobre 1897).

On obtient un extrait alimentaire très nutritif de goût agréable en solubilisant le plasma de la levure et en séparant la cellulose. Dans ce but on lave la levure d'abord à l'eau, puis éventuellement avec un solvant comme l'alcool pour la débarasser de composés amers comme les résines du houblon par exemple. On exprime soigneusement et sèche la levure en l'exposant à une douce température, de préférence dans le vide soit directement soit après l'avoir mélangée avec une substance absorbante, amidon ou autre analogue. En reprenant par l'eau la masse moulue on obtient un extrait que l'on concentre à consistance convenable.

Un autre procédé consiste à solubiliser le plasma en élevant la température en vas clos. Une température surélevée de quelques degrés au-dessus de 40 est suffisante. Elle doit être bien réglée. En portant l'extrait vers 82-93°C on provoque la coagulation d'albumines que l'on sépare. On filtre, ajoute si l'on veut des aromates et concentre. L'addition d'un antiseptique (acide salicylique) est recommandable.

Procédé de préparation d'une masse insoluble à l'eau à base de gluten. W. Painter, à Baltimore. — (Br. allemand 102369, du 22 février 1898).

Le gluten frais est mélangé avec une substance absorbante en poudre fine, liège pulvérisé ou autre corps fibreux finement divisé. On malaxe et porte le tout à une température de 95-120°. A cette température le gluten subit une modification qui le rend insoluble dans l'eau et infermentescible. Pour conserver à la préparation une certaine plasticité et de la souplesse on peut y ajouter, durant le malaxage, de la glycérine.

Procédé de préparation de beurre artificiel par addition aux graisses épurées d'éthers glycériques d'acides gras volatils. O. Schmidt, à Berlin. — (Br. allemand, 102539, du 22 avril 1898).

Les glycérides en question sont destinés à communiquer à la margarine l'odeur et le goût du beurre naturel (ou approchant !) L'auteur ne précise pas la nature des glycérides qu'il propose dans ce but. Le mélange avec la margarine s'effectue à un stade quelconque de la fabrication.

CIRES. — RESINES. — VERNIS

Procédé de fabrication d'une composition à base de résines et de paraffines, ressemblant à la cire et pouvant la remplacer dans la plupart de ses usages, E. Schliemann, à Hambourg. — (Br. allemand 101222, du 30 décemhre 1897).

On fond de la paraffine avec une dose convenable de résine et, dans le liquide chauffé vers 90°, on comprime de l'air atmosphérique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de séparation de résines insolubles. Le produit a pris alors une odeur douce, particulière, et après refroidissement, constitue une masse de consistance cireuse, inaltérable, plastique et modelable. La paraffine employée peut être d'origine quelconque, paraffine de boghead, ozokérite ou cérésine, paraffine de pétrole.

Fabrication d'une cire au moyen des lignites bitumineux. E. von Boyen, à Hambourg-Steinwaerder. — (Br. allemand 101373, du 1er juillet 1897).

En distillant doucement les lignites bitumineux humides avec entraînement par la vapeur d'eau surchauffée, ou par extraction de ces lignites desséchés au moyen d'un solvant comme la benzine et distillation du solvant, on obtient une sorte de bitume noir à consistance goudronneuse. Ce bitume brut est chauffé dans une cornue vers 300° C et entraîné par de la vapeur d'eau surchauffée vers 250°. On recommence l'opération jusqu'à ce que l'on ait un produit de couleur jaunâtre. Ce produit est de consistance cireuse, à cassure cristalline. Il se compose principalement de deux substances, un acide et un hydrocarbure non saturé. Il est vendu dans le commerce sous la dénomination de Montanwachs.

Procédé pour blanchir la paraffine et les résidus verts de pétrole. August Wendtlane, à Berlin. — (Br. américain 618307, du 24 janvier 1899).

Les résidus et paraffines de pétrole, traités par l'acide sulfurique, conservent une teinte verte qui les déprécie commercialement. On les en débarrasse en y dissolvant un savon, on en y dissolvant au préalable un acide gras et ajoutant la lessive caustique nécessaire pour la saponification. Par agitation le savon se sépare de la masse fondue en entraînant le pigment et quelques autres impuretés de la paraffine brute.

Les résidus liquides (huile de vaseline) sont traités par une solution de chlorure de baryum (?) et filtrés sur du noir animal imprégné d'alcool.

Préparation d'un mélange ou vernis restant homogène, à base d'huile de lin et de minium. A. Cortolezis, à Munich. — (Br. allemand 102360, du 17 février 1898.)

Les vernis à l'huile de lin et au minium déposent à la longue le minium qui forme au fond du récipient des croûtes dures inutilisables. Pour empêcher ce dépôt et maintenir en suspension le minium, l'auteur ajoute au vernis une proportion convenable de cérésine.

Préparation d'une composition à base de résines et de paraffines ressemblant à la cire. Addition au brevet 101222 (1). E. Schliemann à Hambourg. — (Br. allemand 102.363, du 7 août 1898.

Au lieu de l'injection d'air préconisée dans le brevet principal n° 101222, on peut faire usage d'autres agents d'oxydation. L'acide nitrique, le chlorate de potassium, les permanganates, etc., ajoutés en quantité convenable à la masse chaude de paraffine et résine, maintenue en bonne agitation, provoquent la formation d'écumes et le produit épuré offre les qualités de celui obtenu par injection d'air.

---

(1) Voir plus haut.

Procédé de préparation d'huiles basiques pour la fabrication de vernis antirouille. Otto Hering à Berlin. — (Br. allemand 102533, du 4 février 1898.

Nous obtenons des huiles, qui protègent efficacement le métal contre la rouille, en y dissolvant des substances qui lui communiquent un caractère basique marqué et les rendent aptes à neutraliser tous produits de nature acide. Dans ce but nous saturons les huiles grasses ou les huiles minérales avec du gaz ammoniac, à la température ordinaire, ou nous y dissolvons des bases organiques. Dans la pratique nous avons trouvé avantage à combiner les deux méthodes et à traiter l'huile, où nous dissolvons au préalable une certaine dose d'un alcaloïde organique, par le gaz ammoniac à refus.

CAOUTCHOUC — GUTTA-PERCHA. — CELLULOID

Procédé de préparation d'une masse dure, cornée, à base de cellulose. « Vereinigte Koeln-Rottweiler Pulverfabriken » Cologne. — (Br. anglais 18930, du 16 août 1897).

On pulvérise la cellulose en pâte jusqu'à disparition de toute apparence fibreuse. On élimine alors une partie de l'eau par filtrage, expression, ou de tout autre manière et met la pâte en formes. On la sèche à l'air, à une température qui ne dépasse pas 40°. Elle éprouve dans ces conditions un retrait considérable, en durcissant et prenant l'apparence cornée.

On peut ajouter à la pâte diverses substances, pour en modifier l'aspect ou la densité, des matières colorantes, du noir de fumée, du sulfate de baryte, ou des sels solubles que l'on enlève ensuite par lavage. Les objets peuvent être imprégnés ultérieurement avec une dissolution de gomme laque ou de caoutchouc qui les rend imperméables et hydrofuges.

La substance, dénommée *cellulithe*, est destinée à remplacer la corne, le bois ou l'ivoire végétal dans un certain nombre d'applications.

Procédé pour imprégner le liège avec des dissolutions de caoutchouc dans la benzine. F. H. Wimdram, à Berlin. — (Br. allemand 100413, du 12 mars 1897).

Les lièges, en plaques ou bouchons, sont traités par une dissolution benzénique de caoutchouc sous une pression de 10-12 atmosphères donnée au moyen d'une pompe. (Il serait indiqué de faire le vide sur la charge de liège avant d'introduire la solution de caoutchouc dans l'appareil). Le liège ainsi traité est étalé sur des claies pour dessication.

Procédé d'extraction de la gutta-percha des feuilles d'Isonandra ou d'autres végétaux guttifères. « R.J. Friswell et Brooke, Simpson and Spiller » Limited à Hackney-Wick (Middlessex). — (Br. anglais 19727, du 26 août 1897).

Les feuilles et les autres parties du végétal contenant de la gutta sont séchées et, si elles sont épaisses, concassées ou moulues.

La masse ainsi préparée est chauffée sous pression avec des lessives de soude caustique jusqu'à ce que le résidu ne contienne plus que de la cellulose et de la gutta-percha. On lave, filtre, exprime et traite pendant 24 heures par du toluène. Après séparation du solvant ou recharge de toluène frais que l'on utilisera comme premier solvant d'une extraction suivante.

La solution hydrocarbonée est concentrée et, lorsqu'elle a pris une consistance convenable, traitée par 1 1/2 à 2 fois son volume d'alcool à 90 % pur ou dénaturé. La gutta-percha se sépare ; on la lave à l'alcool d'abord, puis à l'eau et on la sèche dans un courant d'air pour la former en feuilles ou blocs suivant les procédés habituels de traitement.

Perfectionnement au procédé d'extraction de la gutta-percha des feuilles. R. J. Friswell et « Brooke, Simpson and Spiller ». Limited à Hackney-Wick (Middlessex). — (Br. anglais 19728, du 26 août 1897).

Les organes végétaux, extraits par la soude, suivant les indications du brevet précédent. ou employés directement après séchage et concassage, sont traités dans un appareil à extraction continue par le sulfure de carbone.

La solution sulfocarbonique convenablement concentrée est précipitée par l'acétone. La gutta est lavée à l'alcool, puis à l'eau, finalement mastiquée, mise en feuilles et séchée.

Il est avantageux d'opérer l'extraction partielle ou totale du solvant sous pression réduite.

Procédé l'oxydation rapide des huiles siccatives par l'action de l'air sur les huiles absorbées par des corps pulvérulents poreux, pour la préparation du linoléum ou de briques de liège. J. Hertkorn, à Berlin. — (Br. allemand 100917, du 21 mai 1897).

L'huile siccative, cuite ou non avec un agent favorisant l'oxydation (sels ou oxydes de plomb, de manganèse, etc.), additionnée ou non d'un sel ou oxyde alcalino-terreux, est malaxée avec un support pulvérulent, léger, comme la poudre de liège et exposée à l'action de l'air, froid ou chaud, de l'air suroxygéné ou de l'oxygène.

On réalise l'oxydation dans un appareil constitué par un tambour où se meut un agitateur dont l'axe et les ailettes perforés livrent passage à l'air comprimé.

Procédé pour l'extraction du caoutchouc des végétaux de la famille des musa. O. Zurcher, à Londres. — (Br. allemand 101325, du 30 décembre 1896).

Le suc des enveloppes, écorce et tiges des fruits de musa est recueilli le plus complètement possible. Pour le fruit, après avoir incisé les deux extrémités,on laisse couler librement le latex puis on achève l'extration soit par l'essoreuse, soit par lavage avec un solvant chimique ou par succion à l'aide du vide. On coagule par les procédés habituels.

Procédé de préparation d'un vernis-laque à base de caoutchouc et de suc du rhus vernicifera. « Rhus-Compagnie » Société anonyme, à Feuerbach près Stuttgart. — (Br. allemand 102749, du 20 juin 1897).

On chauffe à sec du caoutchouc ou de la gutta percha jusqu'à formation d'une masse semi-fluide à laquelle on ajoute de 2 à 20 fois son poids de suc du *rhus vernicifera*. Cette préparation fournit des laques très brillantes, durables et résistant à de légères flexions sans craqueler.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ

Procédé de revivification de l'oxyde de fer employé à l'épuration du gaz d'éclairage. F. M. Mooney, à Dublin. — (Br. anglais 19590, du 25 août 1897).

On calcine l'oxyde épuisé comme épurateur du gaz et recupère le soufre soit en nature, soit sous forme de sulfite. Le produit de la calcination est versé chaud dans de l'eau. La liqueur surnageante, contenant un peu de sulfate, est neutralisée par un alcali ou une terre alcaline. La boue lavée est malaxée avec des corps organiques fibreux comme de la tourbe pulvérisée ou de la sciure de bois jusqu'à ce que le mélange ait pris la consistance et la porosité nécessaires pour servir de nouveau à l'épuration du gaz.

Procédé pour briquetter des schlamms, menus, débris de charbons et analogues. E. Pollacsek, à Budapest. — (Br. allemand 100550, du 15 janvier 1898).

On emploie déjà comme agglutinant dans la fabrication des briquettes le produit d'évaporation à consistance sirupeuse des résidus de la cellulose sulfitique. Au lieu d'évaporer ces eaux, nous y mélangeons de la chaux et de la magnésie qui les transforment en une bouillie plastique que l'on mélange au combustible en menus. La pâte obtenue est directement mise en formes et pressée.

Procédé de fabrication de gaz d'éclairage avec les résidus domestiques, ordures et autres détritus organiques, L. G. Harris, à Toronto (Canada). — (Br. anglais 19887, du 28 août 1897).

On obtient un gaz utilisable pour l'éclairage et le chauffage en mélangeant les détritus organiques, ordures, sciure de bois, tourbe et autres matériaux analogues avec une masse composée d'hydrocarbures, de chlorure de chaux, alcali caustique et poudre de bois de savon (?). Le mélange est distillé dans des cornues et, après avoir traversé un surchauffeur, épuré par les procédés ordinaires de fabrication du gaz d'éclairage.

Fabrication de gaz d'éclairage et de produits accessoires au moyen des boues d'eaux vannes. W. Dancer, à Old Trafford près Manchester. — (Br. anglais 20184, du 2 septembre 1897).

Les boues des eaux vannes sont, après dessiccation, distillées dans les cornues habituelles de fabrication du gaz d'éclairage. Elles fournissent de l'ammoniaque et un gaz utilisable pour le chauffage et l'éclairage. On débarasse ce gaz des empyreumes de corps gras en le faisant passer à travers une seconde cornue garnie de coke ou de débris réfractaires.

Le résidu de la calcination peut être employé comme engrais, servir à la précipitation d'eaux vannes ou encore être employé comme absorbant à l'épuration du gaz de houille.

Procédé de préparation de corps incandescents pour l'éclairage. W. L. Voelker, à Elizabeth (N. Jersey) Etats-Unis. — (Br. anglais 22626, du 2 octobre 1897).

Le tricot en coton soigneusement lavé est imbibé avec une solution à 25 $^0/_0$ de nitrate de thorium commercial ou d'un autre sel dont l'oxyde émet lorsqu'il est chauffé une lumière blanche. Après dessiccation, on calcine le tricot. Le squelette résultant est plongé dans une solution alcoolique de nitrates de calcium et de magnésium, séché et calciné à nouveau. L'oxyde rare se trouve ainsi revêtu d'une mince couche de chaux et de magnésie. On peut encore plonger les manchons formés, pour les rendre moins fragiles, dans une solution alcoolique étherée de celluloïde, de coton poudre et de camphre.

Procédé pour augmenter la solubilité du pétrole dans l'alcool. H. Guttmann jeune et « Chem. Laboratorium » Dr Herzfeld und Beer, à Berlin. — (Br. allemand 101414, du 6 juin 1897).

La solubilité du pétrole dans l'alcool est fort augmentée par addition de quelques centièmes de benzine de houille. A cette liqueur on peut ajouter encore quelques centième de naphtaline.

Composition pour allumettes sans phosphore inflammables sur des surfaces quelconques. L. Braly, à Lyon. — (Br. anglais 24195 du 20 octobre 1897).

Les constituants employés, en proportions variables non indiquées dans l'extrait imprimé que nous traduisons, sont :

gélatine, eau, acide acétique, gomme, verre pilé, hyposulfite de plomb, plombates de calcium et de strontium, soufre, aluminium, chlorure de sodium, chlorate de potasse et monosulfure de calcium.

On cuit d'abord la gélatine avec l'eau et l'acide acétique, mélange la solution de gomme arabique et incorpore successivement les substances pulvérisées, verre, etc.

Masse inflammable pour allumettes à base de sulfure de phosphore. H. Sévène et E. D. Cahen, à Paris. — (Br. allemand 101736, du 5 avril 1898).

Les allumettes préparées avec la nouvelle composition prennent facilement feu par friction sur une surface quelconque. Elles sont d'ailleurs de bonne conservation et ne souffrent pas à l'humidité. Les principaux constituants de la pâte sont le sulfure de phosphore, P^4S^3 et le chlorate de potasse. Parmi les nombreuses formules que l'on peut établir en mélangeant ces constituants avec d'autres substances, pigments, corps durs facilitant l'inflammation, liant, etc., nous citerons la suivante :

Sulfure de phosphore	90 parties
Chlorate de potasse	200 »
Oxyde de fer	110 »
Blanc de zinc	70 »
Poudre de verre	140 »
Gélatine	100 »
Eau.	290 »

La préparation s'effectue suivant les règles habituelles pour ces sortes de compositions.

Procédé pour augmenter le rendement en benzène et autres sous-produits utiles de la fabrication du gaz d'éclairage ou du coke. G. Schultz, à Munich. (Br. allemand 101863, du 22 octobre 1896).

Les goudrons obtenus par distillation de la houille dans la fabrication du gaz d'éclairage ou du coke sont traités pour extraction des hydrocarbures aromatiques qu'ils contiennent à raison d'environ 10 % et pour élimination des brais qui en forment à peu près les 60 %.

Les autres 30 % sont des corps huileux épais d'où l'on ne tire aucun bon parti. Nous les repassons dans les cornues ou fours à coke, soit pendant la gazéification soit aussitôt après. En raison des hautes températures auxquelles ces composés sont soumis, ils se résolvent en corps plus simples, notamment en hydrocarbures aromatiques, benzène, toluène, xylène, naphtaline, anthracène et hydrocarbures gazeux qui augmentent le rendement en gaz d'éclairage. Des aspirateurs favorisent le dégagement des vapeurs et gaz hydrocarbonés et les conduisent dans les appareils de condensation et d'épuration.

Procédé de traitement des huiles hydrocarbonées pour élimination des composés soufrés qu'elles contiennent. A. J. Boote et H. G. W. Kittredge, à Toledo (Ohio) Etats-Unis. — (Br. américains 620882, du 14 mars 1899). (Chem., Ztg.)

Les huiles minérales soufrées, brutes ou déjà rectifiées, sont traitées par des solutions alcalines d'oxyde de plomb et ensuite par des solutions de chlorures décolorants. Avant ou après ce traitement on bat les huiles avec de l'acide sulfurique et de la soude comme à l'ordinaire.

Masse pour l'encollage des fûts destinés au transport du pétrole, de la benzine et autres analogues. K. Bloesch privilège russe 558 du 3 février 1898 (*ibid.*).

On concentre les eaux résiduelles de la cellulose sulfitique et pendant l'ébullition, on y dissout ou incorpore de la colle de gélatine, de la chaux ou du ciment dans les proportions d'environ :

Lessives de cellulose-sulfitique	71 parties
Gélatine (colle de menuisier).	5 »
Chaux.	25 »

On obtient ainsi une masse de consistance sirupeuse, séchant ou faisant prise rapidement et qui forme d'excellents enduits imperméables pour fûts ou canalisations de pétrole, benzine ou hydrocarbures analogues.

Composition inflammables pour allumettes. E. G. Bohy, à Nyon (Suisse). — (Br. américain 622109, du 28 mars 1899 (*ibid.*).

Aux constituants habituels des pâtes pour allumettes (voir plus haut l'énumération du brevet L. Braly) l'auteur ajoute encore de l'hypoposphite de calcium.

Procédé pour raffiner le pétrole. Fr. Berg à Cleveland (Ohio). — (Br. américain 623066, du 11 avril 1899 (*ibid.*).

L'huile brute est traitée par une lessive alcaline à raison de 1 gallon de lessive par baril d'hydrocarbure. Le tout est chauffé vers 200°F (93°C) pendant 5 heures environ. Durant ce temps on brasse à chaque heure durant une dizaine de minutes.

On soutire la lessive et les impuretés qui se sont déposées et abandonne l'huile à elle-même pendant 6 jours. L'alcali resté en suspension achève pendant ce temps d'agir sur les composés sulfurés et autres impuretés. On distille et les divers fractionnements sont soumis à un traitement sulfurique, un nouveau traitement alcalin, une seconde rectification et s'il y a lieu une nouvelle série de battages sulfurique et alcalin.

Procédé d'épuration des huiles minérales, notamment des pétroles contenant du soufre. W. A. Smith, à Cleveland (Ohio). — (Br. anglais 30662, du 28 décembre 1897).

On chauffe l'huile brute ou rectifiée dans une cornue avec une certaine proportion d'essence de térébenthine jusqu'à la température où la distillation commence. On laisse refroidir et pompe dans les épurateurs à acide sulfurique où on agite le liquide à plusieurs reprises avec cet acide, au moyen d'air comprimé. Après soutirage de l'acide, on lave à l'eau, puis à la soude étendue.

Au lieu de térébenthine on peut employer des résines de conifères quelconques, de la colophane, des terpènes ou leurs produits d'oxydation.

Procédé de préparation de bougies pour l'éclairage. Mme Leclerc née L. D. Giraud, à Château de Bains (Somme). — (Br. allemand 102238, du 27 mars 1898.)

Au corps gras employé pour la fabrication des bougies, stéarine, acide stéarique, cire, etc., amené à fusion, on incorpore une solution alcoolique de camphre. Le mélange étant bien intime et ramené à la température convenable, on coule la masse dans les formes habituelles. Les bougies ainsi obtenues sont plus dures que si elles n'avaient pas été camphrées et leur pouvoir éclairant est exalté.

Perfectionnement à la fabrication d'allumettes de sûreté sans tête. W. L. GORDON, à New-York. — (Br. anglais 1007, du 13 janvier 1898.)

Les bois préparés sont plongés par une extrémité dans une solution aqueuse de chlorate de sodium, gomme arabique et sulfate de fer ou autre sel analogue d'un métal lourd. Après dessiccation on repasse le même bout dans une solution hydrofuge composée de résine, térébenthine, acide oléique et huile de lin ou autres substances organiques analogues.

Ces allumettes n'ayant point de tête faisant saillie prennent feu par friction sur des surfaces à base de phosphore amorphe, sulfure d'antimoine, poudre de verre et gomme arabique.

Manchons pour becs à incandescence contenant de l'alumine ou des composés du bore. « INDUSTRIEWERKE KAISERSLAUTERN », à Kaiserslautern. — (Br. allemand 102673, du 26 septembre 1897).

Les manchons pour becs à incandescence à base de composés du thorium et du vanadium ou zirconium, préparé suivant les indications du brevet n° 92021 deviennent plus résistants, moins fragiles, sans diminution de leur pouvoir éclairant lorsqu'on ajoute à la pâte constitutive de l'alumine ou de l'acide borique, ou les deux substances à la fois.

POUDRES — EXPLOSIFS

Procédé de préparation de poudres chloratées. « SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES ET D'EXPLOSIFS » BERGÈS, CORBIN et Cie, à Grenoble. — (Br. allemand 100522, du 11 juin 1897.)

Dans une huile animale ou végétale on dissout un dérivé aromatique nitré ou azoïque. La solution est malaxée avec du chlorate ou perchlorate en poudre fine. Eventuellement on ajoute à la composition un hydrate de carbone ou du charbon.

Exemple :

Huile et dérivé aromatique nitré	10 à 20 parties
Chlorate de potassium	80 à 65 »
Amidon	10 à 15 »

Procédé de préparation d'explosifs chloratés. « SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES ET D'EXPLOSIFS » BERGÈS, CORBIN et Cie, à Grenoble. — (Br. allemand 100523, du 11 juin 1897.)

On obtient des explosifs chloratés stables en dissolvant dans une huile minérale un composé azoïque comme l'azobenzène, l'oxy-azobenzène, l'amido-azobenzène ou le diamido-azobenzène. La solution obtenue est mélangée avec du chlorate. Comme exemple de proportions le brevet indique le mélange :

Azobenzol	10 parties
Huile de vaseline	10 »
Chlorate de potassium	80 »

Procédé de préparation d'explosifs. A. LUCK, à Dartfort (Kent) et C. L. NICHOLS, à Londres. — (Br. anglais 24136, du 19 octobre 1897.)

Une substance soluble, comme le nitrate de sodium par exemple, est mélangée à de la nitrocellulose, empâtée avec de l'eau ; on forme en grains de calibre convenable et sèche. La poudre est traitée maintenant par un solvant de la nitrocellulose que l'on enlève par évaporation dans le vide, puis mise à macérer dans l'eau, qui dissout le sel soluble et laisse des grains de nitrocellulose poreux et légers.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs chloratés. D. W. NIGHTINGALE, à Camberwell-London. — (Br. anglais 28807, du 6 décembre 1897.)

Le nouvel explosif, complètement indifférent au choc, est à base de chlorate de potasse, de carbonate de sodium, de sucre ou d'une autre substance carbonée et de sel marin. Les proportions peuvent être variées ; comme type on indique :

Chlorate de potasse	55 parties
Sel de soude sec	35 »
Sucre ou dextrine	8 »
Chlorure de sodium	2 »

Pour déterminer l'explosion il faut porter un point de la masse à température élevée, ce que l'on obtient en noyant un fil métallique dans la poudre et faisant traverser le fil par un courant électrique. On peut aussi ménager dans la masse de l'explosif des cavités où on loge une amorce convenable. Dans certains cas il est avantageux d'ajouter aux constituants ci-dessus environ 2 $^0/_0$ de poudre de savon.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Procédé de tannage rapide à l'alun. H. SCHAAF, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 101070, du 18 septembre 1897.)

Les peaux préparées suivant les procédés habituels sont traitées par une solution chaude d'alun ou d'alun mélangé de sel marin, dont la concentration est telle que la température d'ébullition de la liqueur dépasse 110° C. On verse la liqueur bouillante, au moyen d'une poche, sur le côté chair de la peau. On obtient ainsi un tannage extrêmement rapide, car en un quart d'heure environ l'opération est achevée.

Perfectionnement au tannage des peaux et pelleteries. J. MOSSOP et E. B. GARLAND, à Capetown. — (Br. anglais 20125, du 1er septembre 1897.)

Les peaux, préparées et chaulées comme à l'ordinaire, sont enfermées dans un tambour tournant où on les soumet à l'action de gaz carbonique sous pression. Ce gaz agit comme neutralisant les dernières traces de chaux On tanne ces extraits assez concentrés en faisant concourir le gaz carbonique, comprimé ou non, à l'opération.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Gerber, Thabuis, Wahl et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN EN JUIN ET JUILLET 1899

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation d'acides aposafranine sulfoniques. Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation. Berlin. — (Br. allemand 102458, du 5 juillet 1898.)

Les aposafranines appartenant aux types généraux spécifiés par les schémas :

= Az. R. R_1. Cl — Az — AzR^2 = Az. R. R_1. Cl — Az — AzR^2

R, R_1, étant des restes alcoylés ou aromatiques, substitués ou non, se transforment, sous l'action des sulfites ou bisulfites, à chaud, en leucodérivés. Ceux-ci se réoxydent à l'air en dérivés sulfoniques colorants. Selon toutes probabilités, le groupe sulfo se fixe en para, l'atome d'azote azinique étant considéré comme orientant. Les nouveaux colorants auraient d'après cela la constitution :

= Az. R. R_1 — Az — AzR^2 — SO^2——O

Ils teignent la laine, sur bains acides, en nuances très voisines de celles des produits non sulfonés. Quelques-uns sont très peu solubles dans l'eau. Traités par les alcalis caustiques ils se transforment en safraninones et par l'ammoniaque ou les amines primaires en colorants du groupe des safranines.

Procédé de préparation des couleurs substantives pour coton dérivées des acides β_1 α_4 amidonaphtol β_3 sulfoniques alcoylés. Jou. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 103149, du 24 décembre 1895.)

Les colorants disazoïques mixtes du type : tétrazodiphényle acides $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_3 sulfoniques alcoylés se distinguent de ceux préparés avec l'acide γ non alcoylé ou avec le même acide phénylé par des tons très différents et par une meilleure solubilité à l'eau.

La préparation de ces colorants s'effectue suivant les méthodes usuelles de synthèse des molécules azoïques complexes. On part des composés intermédiaires, décrits dans les brevets allemands 44797, 57857 ou 74593, obtenus avec une molécule d'un tétrazodérivé et 1 molécule d'acide γ, d'acide salicylique ou d'acide amidonaphtoldisulfonique. Ce composé intermédiaire est uni, en milieu alcalin, avec 1 molécule d'acide γ ($\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_3 sulfonique) alcoylé. Bien entendu, on peut renverser l'ordre des opérations et préparer un produit intermédiaire avec ce dernier constituant et le tétrazodérivé, puis saturer par l'acide γ non alcoylé, l'acide salicylique, etc.

Les nuances varient du noir jaunâtre ou rougeâtre au noir bleuté ; ainsi l'on a :

avec tolidine	+ acide amidonapthol disulfonique H + acide γ. monométhylé ou éthylé	noir-roux
benzidine	+ acide amidonapthol disulfonique H + γ. di-éthylé	noir bleuté
benzine	+ acide salicylique + acide γ. diméthylé	brun cachou jaunâtre

Procédé de préparation de colorants dérivés de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline. Badische Anilin und Sodafabrik Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. allemand 103150, du 7 novembre 1897.)

Lorsqu'on prépare la naphtazarine en partant de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronophtaline et qu'on traite celle-ci par l'acide sulfurique concentré, comme il est dit dans les brevets 71385, 77330, 84892, on obtient un produit intermédiaire, soluble en bleu dans l'eau. Ce produit traité par un phénol soit après avoir été isolé, soit dans sa solution sulfurique, se condense en nouveaux colorants de nuances différentes de celles de la naphtazarine et très variées, donnant particulièrement de bons effets sur laine chromée.

Procédé de préparation du thionol et de la thionoline. Henry Raymond Vidal, à Paris. — (Br. allemand 103301, du 10 mars 1897.)

En chauffant avec du soufre un mélange de p-amidophénol et d'hydroquinone, reprenant par l'eau, on obtient une solution de leucothionol qui s'oxyde déjà au contact de l'air en thionol.

HO–⬡–OH + H^2Az–⬡–OH + S^2 = H^2S + OH–⬡(AzH, S)⬡–OH

leucothionol

Si l'on remplace dans cette préparation le p-amidophénol par la p-phénylènediamine, on obtient la leucothionoline qui s'oxyde de même, très activement, en thionoline :

HO–⬡–OH + H^2Az–⬡–AzH^2 + S^2 = H^2S + HO–⬡(AzH, S)⬡–AzH^2

leucothionoline

Le leucothionol et la leucothionoline ainsi obtenus sont identiques aux produits décrits sous ces noms par Bernthsen dans les *Annales de Liebig* (1).

Procédé de préparation de colorants noirs directs au moyen des éthers nitriques de la cellulose. « The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited », à Paris. — (Br. allemand 103302, du 20 juillet 1890.)

En chauffant les éthers nitriques de la cellulose avec du soufre et du sulfure de sodium, on obtient des colorants qui teignent directement le coton en nuances noires de tons variés. Les teintures obtenues, traitées par des oxydants, deviennent plus claires et virent au jaune.

Procédé de préparation d'acides diamidodioxy-anthraquinone disulfoniques. Farbenfabriken « anciennnement », F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 103395, du 11 août 1897.)

En traitant les dinitrodioxyanthraquinones par des sulfites, on les réduit et les sulfoconjugue en même temps avec formation d'acides diamido-dioxyanthraquinone disulfoniques. C'est ainsi que la p-dinitro-anthrarufine de R. E. Schmidt et Gattermann (2) donne avec le sulfite neutre de sodium l'acide p-diamido-anthrarufine disulfonique du brevet n° 96364. De même la p-dinitrochrysazine du brevet 98639 se réduit et se transforme en l'acide p-diamidochrysazine disulfonique du brevet n° 100136.

Procédé de préparation de nouveaux dérivés nitrés de la série anthracénique. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 103396, du 12 mars 1898.)

Les brevets 86150 et 86539 décrivent des produits de condensation de la purpurine avec 1 ou 2 molécules d'une amine aromatique. Les brevets 84509 et 89862 décrivent la préparation de dérivés sulfoniques correspondants. Tous ces colorants, traités dans des conditions convenables, en solutions sulfuriques par 1 ou 2 molécules d'acide nitrique monohydraté ou de nitrate alcalin, particulièrement en présence d'acide borique, engendrent de nouvelles couleurs à propriétés tinctoriales intéressantes. Elles donnent sur laine chromée par exemple des nuances noires verdâtres, beaucoup plus intenses que celles que fournit le point de départ non nitré à conditions égales. Ces teintures sont particulièrement solides à la lumière, aux acides, au foulon.

On a pu s'assurer que, dans cette réaction, les groupes nitrés se fixent dans le résidu de l'amine aromatique et non dans le noyau anthraquinonique ; en effet, en dédoublant les colorants nitrés par hydrolyse, par exemple en les chauffant avec de l'acide sulfurique à 70 %, ils régénèrent de la purpurine et une nitramine.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques au moyen de l'acide γ-amidonaphtol-sulfonique. Addition aux brevets 86110 et 102896. Léopold Cassella et Cie, à Francfort s/M. — Br. allemand 103511, du 21 janvier 1896.)

Les nouveaux polyazoïques se rattachent au groupe de colorants décrits dans le brevet 86110. On emploie comme constituant final :

la p-xylylènediamine

un m-diamidodiphénoléther

ou le produit de combinaison ayant encore un hydrogène attaquable par le diazoyle, obtenu en unissant le diazo-dérivé de l'acide sulfanilique, naphthionique, p. amidosalicylique avec la p-phénylènediamine.

(1) Vol. CCXXX, p. 139 et 205.
(2) *Berichte, d. d. ch. G.*, 29, 2939.

Procédé pour transformer les acides oxy et sulfo-oxy-indophénolthiosulfoniques en laques chromiques de colorants thiaziniques correspondants. Chemische Fabrik « anciennement » Sandoz, à Bâle. — Br. allemand 103574, du 31 décembre 1893.)

La matière employée pour le nouveau procédé d'impression est un acide oxy-indophénolthiosulfonique obtenu par condensation de l'acide 1-2-naphtoquinone-4-sulfonique et d'un acide p phénylènediamine-thiosulfonique asymétriquement substitué.

Un semblable produit imprimé en présence d'un mordant chromique, avec ou sans acide acétique libre, et sur une fibre quelconque, de préférence végétale, développe, après quelque temps d'exposition dans la vapeur à un demi-kilogramme de surpression, la laque chromique d'une couleur thiazinique correspondant aux matières premières employées.

La réaction générale peut être exprimée ainsi :

O — OH — Az — S.SO^3H — AzR_1 R_2 $= SO^2 +$ OH — OH — S — S — = AzR_1 R_2 OH

Le colorant se développant sur la fibre même à l'état de laque chromique insoluble, solide au lavage, aux acides et aux alcalis fournit des impressions ultra-solides.

On emploie comme constituants pour ces nouvelles couleurs d'impression, d'une part l'acide 1-2-naphtoquinone-4-monosulfonique et d'autre part les acides oxy ou sulfo-oxyindo phénolthiosulfoniques dérivant de :

La p-amido-diméthylaniline ;
La p-amido-diéthylaniline ;
L'acide p-amido-méthylbenzylanilinesulfonique ;
L'acide p-amido-éthylbenzylanilinesulfonique.

Procédé pour développer sur fibres les colorants thiaziniques protégés par les brevets n° 83046 et ses diverses additions. « Farbenfabriken » « anciennement » Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 103575, du 10 juillet 1896.)

Les acides oxyindophénolthiosulfoniques que l'on obtient suivant les prescriptions du brevet 83046 et ses diverses additions, — par exemple : le produit de l'union de l'acide α_1 β_1 naphtoquinone α_2 sulfonique avec l'acide p-amidodiméthylaniline thiosulfonique — sont imprimés avec un sel de chrome et avec un sel à réaction alcaline faible comme l'acétate de sodium ou l'hyposulfite. Cette addition à la composition d'impression du brevet 103574 (brevet précédent) facilite la transformation en colorant thiazinique en sorte que la fixation de la couleur s'effectue déjà à vapeur libre. Les nuances indigo, obtenues ainsi, sont bien égales et particulièrement résistantes au lavage, même avec des lessives de savon ou de sel de soude bouillantes.

Procédé pour fixer les couleurs au moyen de caséine ou de gélatine et du dérivé ammoniacal ou bisulfitique de la formaldéhyde. S. Wallach et Cie, à Camille Schoen, à Mulhouse. — (Br. allemand 103576, du 26 mai 1897.)

Le procédé a pour objet de remplacer dans l'impression sur indiennes, les couleurs à base d'albumine par des préparations de gélatine ou de caséine auxquelles on ajoute des dérivés dissociables de l'aldéhyde formique, comme l'aldéhyde-bisulfite de sodium ou le formal ammoniaque.

Ces couleurs se conservent des semaines entières sans coagulation.

Après impression, si l'on chauffe ou vaporise le tissu, le formal est mis en liberté et donne avec la gélatine ou la caséine le composé insoluble que l'on connait. L'addition de carbonate de sodium favorise cette décomposition.

Si l'on imprime par ce procédé un pigment insoluble, il se trouve après vaporisage assez intimement uni à la fibre pour résister à une lessive de savon bouillante.

Il suffit pour insolubiliser la gélatine de 4 °/₀ environ de son poids en aldéhyde formique H.COH sous forme de combinaison ammoniacale ou bisulfitique.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques para-amidées et de leurs dérivés. Joh. Rud. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 103578, du 9 janvier 1898.)

Notre procédé permet de fixer directement le groupe aldéhyde COH en position *para* dans la molécule d'une amine aromatique primaire, secondaire ou tertiaire, ou dans un acide sulfonique dérivé ayant la dite position libre.

Il repose sur la réaction simultanée, sur l'amine aromatique ou son sulfoconjugué, de l'aldéhyde formique et d'un dérivé hydroxylamine aromatique ou hydroxylamine aromatique sulfonique. On obtient directement l'aldéhyde para correspondant à cette amine ou à son sulfoconjugué en même temps que le dérivé hydroxylamine retourne à l'état d'amine ou d'acide amidosulfonique.

Par exemple la diméthylaniline, l'aldéhyde formique et l'acide m-sulfo-p-tolylhydroxylamine donneront l'anhydro dérivé du diméthyl-p-amidobenzaldéhyde et l'acide p-toluidinesulfonique, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az.\ C^5H^5 + H.\ COH + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \rangle Az.\ C^6H^3 \langle \begin{matrix} SO^3H \\ CH^3 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az.\ C^6H^4.\ CH^2.\ Az \langle \begin{matrix} OH \\ C^6H^3(CH^3).\ SO^3H + H^2O \end{matrix}$$

premier anhydrodérivé

ou
$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az.\ C^6H^4.\ CH : Az.\ C^6H^3(CH^3).\ SO^3H + 2H^2O.$$

deuxième anhydrodérivé

En chauffant ces anhydrodérivés avec des agents d'hydrolyse, alcalins ou acides, ils se dédoublent en leurs constituants : un amido-aldéhyde ou un acide amido-aldéhydesulfonique d'une part et une amine ou acide amidosulfonique d'autre part :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az.\ C^6H^4.\ CH.\ Az.\ C^6H^3(CH^3)SO^3H + H^2O$$

$$= \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az.\ C^6H^4.\ COH + AzH^2.\ C^6H^3(CH^3).\ SO^3H$$

Ce procédé permet de préparer une foule d'aldéhydes aromatiques complexes encore inconnus.

Procédé de préparation de colorants bleus basiques. FARBWERK MUHLHEIM, « anciennement ». A. LEONHARDT et Cie, à Mnhlheim. — (Br. allemand 103645, du 21 novembre 1897.)

Le brevet 62367 décrit un colorant obtenu par condensation du diméthyl-m-amidocrésol avec le quinone dichlorimide ou le sel de nitroso-diméthylaniline ou de nitroso-diéthylaniline.

On prépare un colorant analogue en unissant le produit de condensation du diméthyl-m-amidocrésol avec l'aldéhyde formique, c'est-à-dire le tétraméthyldiamidodioxyditolylméthane avec le quinonedichlorimide ou ses substituts. La condensation s'effectue à chaud en présence d'un solvant ou d'un agent de dilution approprié

Le colorant obtenu offre à l'égard des solvants, eau, acide sulfurique ou chlorhydrique, soude caustique, etc., et comme propriétés tinctoriales, les mêmes caractères que la couleur correspondante, du brevet 62367. Il est donc probable que, durant la réaction, le groupe aldéhyde est éliminé.

Procéde de préparation de colorants au moyen d'amido-phénols et de chlorure de soufre. LÉOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 103646, du 8 octobre 1897.)

En chauffant un amidophénol avec du chlorure de soufre, on obtient vers 70° un produit intermédiaire qui, à plus haute température, vers 190-200°, perd de l'acide chlorhydrique et donne naissance à un colorant noir plus ou moins nuancé.

Le p-amidophénol fournit un noir bleuté foncé ;
L'o et le m-amidophénol donnent des noirs bruns;
Le p-amido-o-crésol donne un noir franc;
La p-oxydiphénylamine un brun violacé.

Les colorants ainsi obtenus sont différents de ceux que l'on produit en faisant agir sur les mêmes amidophénols du soufre et un sulfure alcalin ou l'ammoniaque. Contrairement à ces derniers ils sont basiques et se dissolvent dans les acides concentrés. Ils sont d'ailleurs plus intenses et les nuances qu'ils fournissent déchargent moins. Ils peuvent d'ailleurs être transformés en acides sulfoniques, contraitement aux dérivés soufrés correspondants connus.

Procédé de préparation d'un colorant azoïque brun au moyen de diazodérivé de la m-phénylènediamine. W. EPSTEIN, à Griesheim près Francfort. — (Br. allemand 103660 du 29 janvier 1898.)

On fait couler une solution étendue de 2 molécules de m-phénylènediamine et de 3 molécules de nitrite dans de l'acide chlorhydrique étendu et l'on unit la solution diazoïque obtenue avec 2 molécules d'acide amidonaphtolsulfonique G.

Le colorant formé est soluble dans l'eau en rouge brun, dans l'acide sulfurique concentré en violet brun. Il teint les tissus de coton ou les mélangés laine et coton en nuances brunes.

Procédé pour développer sur fibre des nuances azoïques noires au moyen du diamidodiméthylcarbazol et du β-naphtol. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br allemand 103.723, du 19 mars 1898.)

On imprime sur tissu imprégné au β-naphtol, une couleur à base de tétrazodérivé du diamidodiméthyl carbazol dont la préparation est décrite dans notre brevet 58165. Il se développe instantanément un noir violacé très intense, dont la solidité au lavage et à la lumière n'est atteinte par aucun des noirs actuellement connus.

Procédé de préparation d'un azoïque brun au moyen du diazodérivé de la m. phénylènediamine (voir le brevet 103660 ci-dessus) W. Epstein, à Griesheim, près Francfort. — (Br. allemand 103685, du 29 janvier 1898.)

On fait couler dans l'acide chlorhydrique dilué une solution étendue de 3 molécules de toluylènediamine et de 4 molécules de nitrite. On sature la liqueur diazoïque obtenue par 2 molécules d'acide γ. Le nouveau colorant est en poudre noire, soluble dans l'eau en rouge-brun, dans l'acide sulfurique concentré en rouge hyacinthe ; il teint le coton ou les mélanges laine et coton en rouge brun.

Procédé de préparation d'acides trioxyanthraquinone sulfoniques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 103686, du 27 mai 1898.)

En fondant avec les alcalis l'acide anthrarufinedisulfonique du brevet 96364, on obtient un acide trioxyanthraquinonemonosulfonique, l'acide oxyanthrarufinesulfonique :

OH, CO, SO³H, HO, CO, OH

De même l'acide chrysazinedisulfonique du brevet 100136 se métamorphose, sous l'action des alcalis fondants, en acide oxychrysazinesulfonique :

OH, OH, SO³H, CO, OH, CO

Ces composés sont utilisables directement comme colorants ; de plus, si l'on insiste sur l'action de l'alcali fondant, ils fournissent des tétraoxyanthraquinones qui sont également des couleurs très intéressantes.

Procédé de préparation de safranines. Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 103687, du 5 juillet 1898.)

Les acides aposafraninesulfoniques du brevet 102458 (voir plus haut) se transforment nettement en safranines correspondantes lorsqu'on les traite par l'ammoniaque ou par une amine primaire. Le groupe sulfo s'échange, dans cette réaction, contre le résidu amine avec séparation d'acide sulfureux. Les safranines ainsi obtenues sont identiques avec celles décrites dans le brevet n° 97118 et ses diverses additions.

Procédé de préparation d'acides nitrobenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 103859, du 3 avril 1898.)

On sulfoconjugue l'o ou la p. nitrobenzylaniline ou leurs homologues par l'acide sulfurique concentré ou fumant, à chaud.

Les acides sulfoniques obtenus sont des poudres cristallines, peu solubles dans l'eau, solubles dans les lessives alcalines. Par oxydation, ils donnent des nitrobenzaldéhydes.

Le procédé a été appliqué jusqu'ici aux bases nitrobenzylées suivantes :

o et p. nitrobenzylaniline.
o et p. nitrobenzyl-o.toluidine.
o et p. nitrobenzyl-p. toluidine.
o et p. nitrobenzyl-xylidine.

Procédé de préparation d'une couleur coton noire au moyen de l'oxydinitrodiphénylamine. Leopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 103861, du 24 octobre 1897.)

La p. oxy-p_1 — o_1 — dinitrodiphénylamine, que l'on prépare par condensation du p. amidophénol avec le 1-3 dinitro 2 chlorbenzène, est fondne avec du soufre et un sulfure alcalin vers 140-160°. On obtient un colorant teignant directement le coton en nuances noires bleutées. Ces teintures sont extrêmement solides au lavage sans qu'il soit besoin d'aucun fixage accessoire, comme c'est le cas, par exemple, pour le noir Vidal qui ne se fixe après teinture que par un chromage sur bain acide. Ce nouveau noir paraît homogène et l'on peut remonter indéfiniment le bain sans être obligé de le changer comme il arrive avec d'autres colorants soufrés analogues, dont la nuance change au fur et à mesure que le bain s'épuise.

Procédé pour enlever les groupes sulfo d'acides hexa-oxyanthraquinonesulfoniques. Farbenfabriken « anciennement » Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 103898, du 11 juin 1897.)

Le procédé est spécialement applicable aux acides mono et disulfoconjugués de l'hexa oxyanthraquinone décrits dans les brevets n°s 6526 (périmé) ou 87729 obtenus par exemple en chauffant la 1-5 dinitroanthraquinone avec de l'acide sulfurique fumant à 40 °/₀ SO^3.

Ces acides chauffés à 100° en solution aqueuse acide avec un réducteur métallique, poudre de zinc, limaille de fer ou d'aluminium, perdent les groupes sulfo, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. On obtient ainsi de l'hexa-oxyanthraquinone particulièrement pure.

Procédé de préparation de colorants azoïques par combinaison de 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique avec 3 molécules diazoïques. Actiengesellschaft fur anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 103926, du 14 février 1895.)

On combine l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique avec 3 molécules diazoïques dont une au moins contient un groupe sulfonique, par exemple, avec :

2 molécules d'α diazonaphtaline et 1 molécule d'acide diazobenzolsulfonique, 2 molécules de diazonaphtaline et 1 molécule d'acide α_1 diazonaphtaline α_2 monosulfonique, 2 molécules de p. nitrodiazobenzol et 1 molécule d'acide p. diazobenzolsulfonique, 1 molécule du diazodérivé formé par 1 molécule de tétrazodiphényle + 1 molécule d'acide salicylique et 1 molécule d'acide diazobenzolsulfonique.

Par le choix des constituants on peut faire varier la nuance et la solubilité du colorant. L'ordre dans lequel on couple successivement les 3 molécules azoïques modifie aussi les propriétés du produit.

Procédé de préparation de couleurs coton soufrées bleues, violettes et noires. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. allemand 103987, du 1er janvier 1898.)

Les colorants bleus, violets ou noirs pour laine, préparés d'après les brevets 88236, 92471 et 92472, chauffés avec un sulfure alcalin, en présence ou non de soufre, se transforment en nouvelles couleurs, teignant directement le coton, sur bains froids, en nuances violettes, bleues, bleues vertes et noires.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé pour la fabrication d'oxyanthraquinone et d'acide oxyanthraquinonesulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — (Br. 282937. — 11 novembre 1898. — 10 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir les oxyanthraquinones et leurs sulfos exempts de dérivés polyhydroxylés consistant, au lieu d'employer des alcalis caustiques, à chauffer sous pression des solutions des sels alcalins ou alcalino-terreux des acides anthraquinonesulfoniques, disulfoniques avec des hydrates des terres alcalines ou des bases d'une action semblable.

Description. — Ainsi, on obtient la m-oxyanthraquinone exempte d'alizarine en chauffant sous pression l'anthraquinonemonosulfonate de sodium avec un lait d'hydrate de chaux à 160-170° C. On peut prendre le sel de potassium et la baryte au lieu de la chaux; la durée dn chauffage est de 24 à 30 heures.

Procédé de préparation d'acide p-diamidodiphénylaminemonocarbonique, par Société Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283181. — 19 novembre 1898. — 20 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire l'acide nitroamidodiphénylaminecarbonique; pour cela, on nitre l'acide chlorobenzoïque et l'on condense ensuite avec la p-phénylènediamine.

Description. — *Exemple :* 45 kilogrammes du sel de sodium de l'acide o-chloronitrobenzoïque, 22 kilogrammes de p-phénylènediamine, 12 kilogrammes de carbonate de sodium calciné sont dissous dans 500 litres d'eau et cette solution est maintenue bouillante au réfrigérant à reflux pendant 5 heures. Pendant le refroidissement, le sel du nouvel acide nitré cristallise en aiguilles brunes. 50 kilogrammes de ce corps libre sont réduits par 50 kilogrammes de limaille de fer, 5 kilogrammes d'acide acétique et 300 litres d'eau. On isole l'acide par les procédés ordinaires.

Procédé pour la production d'oxyaldéhydes aromatiques, par Rud. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283920. — 10 décembre 1898. — 16 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir sur les phénols, naphtols, leurs éthers acides, leurs sulfos, etc., dans lesquels la position para est libre, l'aldéhyde formique et un dérivé quelconque aromatique en présence de l'hydroxylamine, de préférence un sulfoconjugué.

Description. — *Exemple :* A 600 litres d'une solution de nitrosulfoparatolylhydroxylamine, obtenue d'après le brevet 280514, ajouter 22,500 kil. d'aldéhyde formique à 40 %, et de suite 28 kilogrammes de phénol, laisser reposer deux jours à la température ordinaire. Le précipité jaune formé est redissous à chaud avec une solution d'acétate de sodium, on laisse refroidir, puis on ajoute de l'acétate d'aniline qui précipite la paraoxybenzaldéhyde sous forme d'anilide; on filtre le précipité, on le lave et on le dissout dans le carbonate de sodium à chaud avec le bisulfite. On enlève l'aniline libérée par un courant de vapeur d'eau, on acidule et l'aldéhyde se sépare sous forme cristalline. Pour préparer l'aldéhyde de la résorcine, on prend 60 kilogrammes de nitrobenzolsulfonate de sodium et 22 kilogrammes de résorcine qu'on dissout dans 800 litres d'eau, on ajoute 50 kilogrammes de limaille de fer en remuant, on y laisse couler lentement une solution de 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B., mélangés avec 16 kilogrammes d'aldéhyde formique à 38 %. On remue jusqu'à ce que la solution soit presque neutre; après 24 heures de repos, la combinaison benzylidénique s'est séparée sous forme de précipité jaune brun contenant du fer. On dissout dans la soude caustique très diluée, on filtre vite et ajoute de l'acétate de plomb. Le précipité, qui est filtré et lavé, est décomposé en chauffant avec des acides dilués. On purifie l'aldéhyde à la manière ordinaire.

Pour l'aldéhyde de la pyrocatéchine, on opère d'une façon analogue pour la préparer. On prend 15 kilogrammes de nitrobenzène, on sulfone avec l'acide fumant, 45°, à la température de 120-130° C.; puis on verse dans 600 litres d'eau, qu'on refroidit à 15° C. On ajoute 10 kilogrammes de gaïacol avec 8 kilogrammes d'aldéhyde formique. On ajoute, en agitant bien, par petites portions, 25 kilogrammes de limaille de fer. Après 24 heures, on filtre la liqueur saturée du sel, et on l'épuise à l'éther. On sépare l'aldéhyde du gaïacol en dissolvant dans l'acétate de sodium et on isole la vanilline par l'éther. On peut préparer d'une façon analogue l'aldéhyde de l'α-naphtol.

Procédé de production de l'indoxylméthylcétone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. Cert. d'add. au brevet pris le 26 avril 1898. — (Br. 277433. — 19 janvier 1899. — 27 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de l'alcoolate de sodium ou du sodium l'acide acétonylanthranilique.

Description. — 330 parties d'éther d'acide anthranilique et 92 parties de chloracétone sont chauffées au bain-marie jusqu'à disparition de l'éther. On ajoute alors 55 parties de carbonate de sodium, on dissout le mélange obtenu d'éther de l'acide acétonylanthranilique et d'éther d'acide anthranilique dans 1000 parties de benzène. On introduit alors dans la liqueur bien privée d'eau 23 parties de sodium finement divisé. La réaction est facilitée par addition de quelques gouttes d'alcool. On chauffe

légèrement, puis, après disparition du sodium, on laisse refroidir et ajoute de l'acide dilué. On élimine l'acétone et l'éther anthranilique au moyen de la soude caustique; on extrait l'acétone par l'acide carbonique. Elle fond à 153° C.

Procédé de production d'un noir direct pour coton, par Société Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 283559. — 30 novembre 1898. — 3 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un colorant noir direct par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur l'acide oxydinitrodiphénylaminesulfonique, obtenu par l'action du chlorobenzène 1 : 3 dinitré sur l'acide amidophénolsulfonique.

Description. — *Exemple :* 30 kilogrammes de l'acide en question sont chauffés à environ 130-140° C. avec 150 kilogrammes de sulfure de sodium, 60 kilogrammes de soufre et un peu d'eau. On chauffe quelque temps, puis on élève la température jusqu'à ce que la masse soit desséchée; on pulvérise après refroidissement.

Cert. d'add. du 10 mai 1899. — 16 juin 1899. — (Br. 283559.)

Objet du brevet. — Remplacement de l'acide oxydinitrodiphénylaminesulfonique par l'acide disulfonique.

Obtention de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken, vormals Fried. Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 283916. — 10 décembre 1898. — 16 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le produit de condensation de la purpurine avec 1 ou 2 molécules d'une amine aromatique (Br. 243315-316), ou leurs sulfos avec 1 ou 2 molécules d'acide nitrique en présence ou non d'acide borique.

Description. — 10 kilogrammes du produit de condensation de la purpurine avec 1 molécule d'aniline sont dissous dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique et chauffés à 50-60° C., jusqu'à ce que la sulfonation soit terminée. On refroidit à 15° C. et on ajoute, en agitant, 9,5 lit. d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique contenant 1,02 lit. d'acide nitrique en ayant soin de ne pas dépasser 20° C. Après 1 heure, on dissout dans l'eau froide, et le colorant se sépare en flocons bleus. Teint la laine chromée en violet à violet noirâtre. On peut additionner de 10 kilogrammes d'acide borique le mélange du produit de condensation et d'acide sulfurique. Il se forme un éther borique qui vire au vert et on nitre.

Procédé de production d'indigo, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 284075. — 15 décembre 1898. — 21 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre l'acide anthranilique avec les alcools polyvalents ou d'autres dérivés polyhydroxylés de la série aliphatique.

Description. — *Exemple :* On mélange intimement 1 kilogramme d'acide anthranilique ou la quantité correspondante d'un anthranilate avec 1 kilogramme de glycérine, 4 kilogrammes de potasse caustique. Chauffer rapidement à 250-300° C., jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte rouge jaune à rouge brun ; 2° 1 kilogramme d'anthranilate de potassium est chauffé à 270° C. avec 3 kilogrammes de dérivé potassique de sel de glycérine jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé; 1 kilogramme d'anthranilate de potassium, 2 kilogrammes de glycérine potassique, 2 kilogrammes de potasse caustique et 4 kilogrammes de chaux hydratée sont chauffés à 270° C.-290° C. jusqu'à fonte jaune clair.

Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 284170. — 19 décembre 1898. — 23 mars 1899.)

Objet du brevet. — Fusion de l'acide m-dinitro-p-amidosalicylique (Diesbach, *Liebig's Annalen*, 273, p. 123) avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — 20 kilogrammes d'acide m-dinitro-p-amidosalicylique, 40 kilogrammes de soufre, 100 kilogrammes de sulfure de sodium, un peu d'eau sont chauffés à 140° C.; puis on élève la température jusqu'à ce que la masse soit desséchée.

Procédé de production de matières colorantes ortho-substituées de la série de la rosaniline, par Société Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. 284181. — 19 décembre 1898. — 23 mars 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants de la rosaniline substitués une, deux ou trois fois en ortho par rapport au méthane. Colorants bleus, bleu-violets, vert-bleus.

Description. — Dans une marmite en fonte, munie d'un réfrigérant à reflux, 16,4 kil. de diméthylparamidoorthotoluylaldéhyde sont chauffés à l'ébullition avec 30 kilogrammes de diméthylamine et 30 kilogrammes de HCl pendant 10 à 15 heures jusqu'à disparition de l'aldéhyde. Chasser la diméthylaniline en excès par un courant de vapeur d'eau. La leucobase qui reste est lavée et séchée, puis traitée par 43,5 kil. de HCl à 28,6 $^0/_0$ étendus à 400 litres, et on ajoute, en agitant, 119,5 kil. d'une pâte de peroxyde de plomb à 19 $^0/_0$. On précipite, après 1 heure, le plomb par du sulfate de soude. On chauffe à 80° C., on sépare le sulfate de plomb, puis on précipite la matière colorante par le chlorure de sodium. Aiguilles vertes à reflets métalliques facilement solubles dans l'eau.

Préparation de colorants tirant sur coton, cert. d'add. au brevet pris le 31 juillet 1897, par Société Rud. Geigy, à Bâle. — (Br. 269233. — 10 décembre 1898. — 2 mars 1899.)

Objet du brevet. — Faire agir le produit qu'on obtient en fondant avec du soufre et des sulfures alcalins ou des substances et des mélanges agissant de même les acides α_1-α_4 chloronaphtolsulfoniques sur les colorants azoïques prenant naissance par combinaison des composés diazoïques avec les acides $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfoniques.

Procédé pour la transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284389. — 26 décembre 1898. — 31 mars 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières colorantes bleues et noires consistant à chauffer les indophénols avec les sulfures alcalins en présence du soufre.

Description. — 14,6 kil. de chlorhydrate de paramidophénol sont dissous dans environ 100 litres d'eau en présence de 26 kilogrammes de soude caustique à 30 % et mélangés avec une solution de 14,4 kil. d'α-naphtol dissous dans 100 litres d'eau en présence de 13 kilogramme de soude caustique à 30 %. On refroidit avec de la glace, et on mélange avec une solution d'hypochlorite équivalant à 3,2 kil. d'oxygène acidulés avec de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. Le colorant se précipite, on le recueille, on le fond dans une marmite au bain d'huile avec 80 kilogrammes de sulfure de sodium et 20 kilogrammes de soude. On chauffe à 140° C. en maintenant 2 à 3 heures, jusqu'à ce que la masse devienne solide, puis on chauffe à 160° et on laisse refroidir. La solution aqueuse du colorant, qui est bleu-verdâtre, vire au bleu-indigo. Teint le coton non mordancé en bleu-noir.

Production d'une nouvelle trioxynaphtaline, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 284498. — 29 décembre 1898. — 7 avril 1899.)

OH OH

Objet du brevet. — Procédé de production de trioxynaphtaline — OH consistant à fondre de l'acide 2-naphtol-3, 6, 8 trisulfonique avec des alcalis, ce qui donne l'acide trioxynaphtaline-6-sulfonique, que l'on chauffe, avec de l'eau, à haute température. Il perd son sulfo et donne la trioxynaphtaline.

Description. — Chauffer en autoclave pendant 5 heures à 210-220° C. 27,5 kil. de trioxynaphtalinesulfonate de sodium avec 9,8 kil. d'acide sulfurique à 66° B. et 200 litres d'eau ; on évapore et obtient la trioxynaphtaline, qui cristallise sous forme d'aiguilles brunâtres et fond à 164-165° C. Elle se dissout assez facilement dans l'eau, est très soluble dans l'éther et l'alcool, à peine dans la benzine et le chloroforme. Elle se combine avec les diazos de telle sorte que le groupe azoïque entre dans la position para par rapport à l'α-hydroxyle, les deux groupes β-hydroxylés ne prenant pas part à la combinaison chromophère. *Exemple :* On ajoute à 18 kilogrammes de trioxynaphtaline le diazo de 13,8 kil. de métanitraniline. — Teint le coton chromé ou au fer en nuances brunes, et la laine aussi.

Productions de sulfoconjugués de la série de la naphtaline et des matières colorantes qui en dérivent, par Société Levinstein et Hertz, rep. par Leroy. — (Br. 284591. — 1er décembre 1898. — 11 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les dérivés azoïques obtenus par la combinaison des diazos (de préférence diazobenzène) avec l'acide α_1-naphtylamine β_3-sulfonique ou l'acide α_1-naphtylamine-β_4 sulfonique ou avec le mélange de ces deux acides qui est obtenu par nitration de l'acide naphtaline-β sulfonique et réduction subséquente. Les acides naphtylènediamines acétylés prennent un groupe acétyle dans le groupe amide et l'autre reste libre. On peut acétyler les colorants azoïques indiqués ci-dessus (de préférence le diazobenzène). On peut préparer des colorants, soit en formant les diazos des acides acétylnaphtylènediaminesulfoniques et en combinant ces diazos avec des amines ou des phénols, etc. Ces derniers azos, traités par l'acide nitreux, sont rediazotés par leur groupe amidé libre, et on peut combiner les nouveaux diazos avec les acides naphtol ou amidonaphtolsulfoniques, etc.

Description. — 1° On prépare les acides $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_3-sulfonique et $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_4 sulfonique en diazotant 9,3 kil. d'aniline et en mélangeant avec 24,5 kil. du sel de soude des acides α_1 naphtylamine β_3 sulfonique ou β_4 sulfonique. On réduit le produit obtenu par 30 kilogrammes de limaille de fer et 2 litres d'acide acétique cristallisable dilué à 30 % ; on opère comme d'habitude. Le produit cristallise en aiguilles gris argenté ; 2° on acétyle 50 kilogrammes de l'acide finement pulvérisé par 50 kilogrammes d'acide acétique à 65 % et 30 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé. On chauffe 20 à 25 heures ; 3° on peut acétyler directement 10 kilogrammes du sel sodique obtenu avec le diazobenzène et l'acide α_1 naphtylamine β_4 sulfonique comme dans (1°), puis réduire ; 4° on prend 360 kilogrammes d'une solution contenant 20,2 kil. du sel sodique de l'acide monoacétyl-α_1-α_2-naphtylène-diamine β_3 sulfonique et on diazote et ajoute au diazo 14,3 kil. d'α-naphtylamine dissous dans 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique. L'amidoazoïque obtenu est rediazoté et on le mélange avec 25 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique γ en présence de carbonate de sodium. Enfin, on enlève le groupe acétyl en chauffant à 90° C. avec six à huit fois son poids d'eau additionnée de 80 kilogrammes de soude solide pendant 1 heure ou 2. — Teint le coton non mordancé en noir bleuâtre qui, par rediazotation sur fibre et développé au β-naphtol ou à la métaphénylènediamine, passe du bleu foncé au noir foncé, solide au foulon.

Production de matières colorantes brunes pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 284723. — 6 janvier 1899. — 15 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir les diazos des acides nitroamidophénolsulfoniques 1, 2, 3, 5 et 1, 2, 5, 3 et picramiques sur la m-phénylènediamine. — Teint la laine qui, traitée ensuite par les chromates, prend des nuances plus intenses.

Description. — *Exemple :* 23,4 kil. d'acide nitroamidonaphtolsulfonique sont transformés en diazos et introduits dans 10,8 kil. de m-phénylènediamine et 26 kilogrammes d'acétate de sodium. On peut prendre 19,9 kil. d'acide picramique, diazoter, puis copuler avec 18,8 kil. d'acide m-phénylènediamine-sulfo et 26 kilogrammes d'acétate de sodium.

Production de colorants bruns pour laine, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 284741. — 7 janvier 1899. — 17 avril 1599.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazos de l'acide o-nitro-o-amido-p-sulfonique et p-nitro-o-amidophénol-o-sulfonique (Brevet 280031, du 12 mars 1898) avec la méta-phénylène-diamine.

Description. — 117 kilogrammes d'acide o-nitro amido-p-sulfonique sont dissous en liqueur alcaline (115 kilogrammes de lessive de soude à 40 % et 500 litres d'eau), puis sont diazotés, enfin additionnés de 95 kilogrammes de chlorhydrate de m-phénylène-diamine et 300 kilogrammes d'acétate de sodium dissous dans 100 litres d'eau.

Production de nouvelles matières colorantes dérivées de la p-phénylène-diamine, par Société Durand, Huguenin, à Saint-Fons (Rhône). — (Br. 284775. — 9 janvier 1899. — 18 avril 1899.)

Objet du brevet. — Production de colorants dans lesquels le tétrazo de la paraphénylène-diamine est combiné, d'une part, avec phénol-o-carboxyle-benzénique ou naphtalique, d'autre part, avec sulfo de naphtol, d'oxynaphtaline ou amidonaphtol.

Description. — *Exemple :* 27 kilogrammes d'acide paramidobenzolazosalicylique obtenu soit par combinaison du paramidodiazobenzol avec l'acide salicylique et réduit, soit par combinaison de la diazoacét-paraphénylènediamine avec l'acide salicylique et saponification subséquente, sont transformés en diazo et coulés dans une solution de 30 kilogrammes d'acide naphtolsulfonique de Nevil et Winther alcalinisée par du carbonate de sodium. — Teint la laine chromée en rouge bleuâtre, très soluble au foulon et à la lumière. On peut employer d'autres acides mono ou polysulfoniques, etc.

Fabrication de matières colorantes dérivées de la tétranitro anthrachrysone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune, cert. d'add. au brevet du 25 août 1898. — (Br. 277366. — 7 janvier 1899. — 17 avril 1899.)

Objet du brevet. — Emploi de la dinitroanthrachrysone au lieu de tétranitroanthrachrysone.

Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer. — (Br. 284907. — 13 janvier 1899. — 20 avril 1899.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide trioxyanthraquinone sulfonique consistant à chauffer avec des alcalis caustiques l'acide anthrarufinedisulfonique et chrysazinedisulfonique du brevet 266999.)

Description. — *Exemple* : 5 kilogrammes du sel sodique de l'acide anthrarufine disulfonique sont additionnés de 25 kilogrammes de potasse caustique et de 25 kilogrammes d'eau. On chauffe à 180°-210° C. 2° On chauffe à 260°-280° C. un mélange de 5 kilogrammes de sel potassique de l'acide chrysazine disulfonique et 30 kilogrammes d'eau jusqu'à solubilité dans l'eau.

Procédé de préparation d'éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 285008. — 16 janvier 1899. — 24 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les éthers de l'acide chloracétique sur les éthers de l'acide anthranilique avec ou sans addition d'alcalis, de terres alcalines, d'acétates, de carbonates, etc.

Description. — *Exemple* : 302 parties d'éther méthylique de l'acide anthranilique (2 molécules) et 108 parties d'éther méthylique de l'acide chloracétique (1 molécule) sont chauffées à 140°-150° C. au bain d'huile pendant 10 heures. On reprend par l'eau après refroidissement ; puis, on distille dans le vide l'éther phénylglycinecarbonique non dissous Il est en aiguilles fusibles à 90°C. Au lieu d'une molécule d'éther chloracétique et 2 molécules d'éther anthranilique, on peut aussi faire réagir des molécules égales en présence de carbonates ou d'acétates alcalins ou alcalino-terreux.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes substantives noires, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 286003. — 16 février 1899. — 23 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des colorants substantifs par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur des mélanges de paramidophénol et d'α-naphtol ; 2° de paramidophénol, d'o-nitraniline ou d'o- phénylènediamine, d'o-amidophénol, de p. phénylènediamine ; 3° de p amidophénol et de triamidobenzène ou de p phénylènediamine et d'un diamidophénol.

Description. — *Exemple* : Chauffer dans une marmite en fer : 1 partie de p-amidophénol, 1,2 partie d'α-naphtol, 3 parties de soufre à 200° C. pendant 3 heures, puis laisser refroidir et ajouter 8 parties de sulfure de sodium cristallisé, élever la température progressivement à 180°-200° C. pendant 3 à 4 heures. Colorant noir.

Production de nouvelles matières colorantes, par Steiner, à Vernon (Eure). — (Br. 285456. — 31 janvier 1899. — 6 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les tétrazos des paradiamines ou de leurs éthers sur les acides amidonaphtolsulfoniques en solution alcaline, et à remplacer dans ces corps intermédiaires le reste diazotable par un groupe hydroxyle.

Description. — *Exemple* : Tétrazoter de la manière connue 18,700 kil. de benzidine, mélanger le tétrazo avec 31,900 kil. d'acide amidonaphtolsulfonique H, 25 à 30 kilogrammes de carbonate de soude calciné et 300 litres d'eau. Le colorant bleu est bouilli avec un acide minéral et on transforme en sel alcalin.

Procédé pour fabriquer de nouvelles matières colorantes monoazoïques pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 285253. — 24 janvier 1899. — 1er mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les acides amidonaphtolsulfoniques acétylés avec l'acide picramique diazoté. On obtient de bons résultats avec les acides acétylamidonaphtoldisulfoniques 1 : 8 : 3 : 6 et 1 : 8 : 4 : 6. La matière teint la laine en noir qui, traité par le chrome, se développe en vert-olive.

Procédé de production de matières colorantes diazoïques secondaires, par RUCH et NUTH, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 285361. — 27 janvier 1899. — 3 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler les diazos des amines benzéniques ou naphtaliques ou leurs sulfos, etc., avec la p-xylidine ou l'o-toluidine, à rediazoter les produits résultants et à combiner avec un chromogène quelconque comme le phénol, la résorcine, l'acide salicylique, etc.

Description. — *Exemple* : 25,300 kil. d'acide aniline disulfonique obtenus par sulfonation de l'acide sulfanilique sont diazotés. La solution diazotée est coulée dans une solution de 12,100 kil. de p-xylidine dans HCl. Après plusieurs heures, on obtient un précipité orange. On le transforme en sel sodique, puis, on dissout 42,9 kil., on diazote, on filtre, et on introduit le papier filtre dans une solution alcoolique de 23,3 kil. de p-tolyl-α-naphtylamine ; il se forme peu à peu un précipité bleu-noir, qui teint la laine sur bain acide en noir foncé.

Procédé pour la préparation de matières colorantes contenant du soufre, par SOCIÉTÉ RUD. GEIGY, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 286571. — 6 mars 1899. — 9 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre le p-amidophénol, le p-amido-o-crésol, le paramido-m-crésol, la paraphénylènediamine, la p-toluylènediamine, les acides p-amidocrésotique, p-amidosalicyliques avec les bases de la série de la benzidine, les dérivés acétylés, nitrés, halogénés, carboxylés, sulfonés, etc., etc., à 200°-250° C.

Description. — *Exemple* : 22 kilogrammes p-amidophénol, 13,5 kil. d'acétanilide, 22 kilogrammes de soufre, sont chauffés à 200°-210° C., puis à 240°-250°C., jusqu'à épaississement. On reprend par 500 litres d'eau bouillante, on additionne de 40 kilogrammes de soude caustique à 40° B., on filtre, on précipite la matière colorante par un acide minéral ou organique. On filtre, presse et redissout dans 400 litres d'eau bouillante, additionnée de 40 kilogrammes de sulfure de sodium. On évapore à siccité au bain-marie ou dans le vide. Teint le coton en vert noirâtre qui, par oxydation, vire au noir intense.

Production de matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 285366. — 27 janvier 1899. — 3 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner des safranines diazotées avec du β-naphtol. Les safranines employées sont les safranines extra, safranines HN eztra, safranine commune, safranine G G.S. Safranine B, safranine T.

Description. — 14 kilogrammes safranine G extra sont dissous dans l'eau et diazotés, puis on fait couler dans la solution du diazo, une solution de 3 kilogrammes de β-naphtol dans 4 kilogrammes de soude caustique. Après 12 à 24 heures, on chauffe à 70°C.-80°C. On filtre et on précipite par le sel marin.

Préparation de matières colorantes azoïques et polyazoïques dérivées du stilbène, par SOCIÉTÉ ROD. GEIGY, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 286620. — 7 mars 1899. — 12 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser 2 molécules de l'acide p-nitrotoluènesulfonique avec 1 molécule de p-phénylènediamine, p-toluylènediamine, de p-amidophénol, de p-amidocrésol, d'acide p-amidosalicylique, p-amidocrésotique, benzidine, tolidine, par l'action d'une lessive de soude ou de potasse concentrée, par exemple 10 à 15 %, et à une température au-dessus de 100°C. en évitant l'ébullition. 2° Transformation des colorants dérivés du p-amidophénol ou p-amidocrésol en produits solides contre l'action des alcalis, en les traitant par des moyens alcoylants ou benzylants. 3° Colorants azoïques ou polyazoïques obtenus en diazotant et combinant avec des amines, des phénols et leurs dérivés ou avec des colorants azoïques, par exemple les dérivés de condensation de l'acide p-nitrotoluènesulfonique, ou p-nitrodibenzyldisulfonique ou du dit acide dinitrostilbènedisulfonique avec les p-diamines avec des amines et des p-diamines. 4° Transformation des colorants obtenus d'après 3) et dérivés des phénols ou des crésols en produits solides contre l'influence des alcalis en les alcoylant ou les benzylant.

Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthracène et des matières colorantes qui en dérivent, par FARBENFABRIKEN VORMALS FRIED. BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 286684. — 10 mars 1899. — 13 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les halogènes sur les sels d'amidoanthraquinone.

Description. — 20 kilogrammes de 1 : 5 diamidoanthraquinone sont dissous dans 100 kilogrammes de chloroforme. On fait passer un courant de chloroforme jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'amidoanthraquinone non attaquée. Aiguilles rouge-jaunâtre.

Procédé de préparation de l'acide monoacétyldiamidodiphénylaminesulfonique et de ses homologues, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 286701. — 10 mars 1899. — 13 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en présence de l'acétate de soude à 150° C. en vase clos de l'acide acétyl p-phénylènediamine et ses homologues avec l'acide nitrochlorobenzènesulfonique, et réduisant le produit de condensation par le fer et l'acide acétique ou le zinc et l'acide acétique.

Procédé de production de dérivés nitrosubstitués de l'acide oxydiphénylaminesulfonique, par ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 286725. — 11 mars 1899. — 15 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer : *a*) le dinitrochlorobenzol (1 : 3 : 4) avec l'acide p-amidophénol o-sulfonique, *b*) l'acide o-nitrochlorobenzolsulfonique ou l'acide p-nitrochlorobenzol-o-sulfonique avec le p-amidophénol ou l'acide o-nitrochlorobenzol p-sulfonique ou l'acide p-nitrochlorobenzol o-sulfonique avec le p-amidophénol ou l'acide p-amidophénol-o-sulfonique.

Description. — 20 kilogrammes de dinitrichlorobenzol : 1, 3, 4, sont dissous dans 200 litres d'alcool. Une solution de 80,9 kil. d'acide p-amido-phénol-o sulfonique, 5,5 kil. de carbonate de sodium et 15 kilogrammes d'acétate de soude dans 100 litres d'eau est alors ajoutée et le mélange est soumis à l'ébullition dans un réfrigérant à reflux pendant quelques heures. Le sel de soude du nouvel acide se sépare de la solution et cristallise après refroidissement en lamelles de couleur orange qui sont transformées par le chauffage en cristaux colorés en brun d'un éclat vert foncé. L'acide dinitro oxydiphénylamine sulfonique obtenu teint la laine en jaune citron et fournit des nuances jaune brun sur laine mordancée au chrome. Le dérivé de l'o-nitrochlorobenzol-p-sulfo et du p-amidophénol teint la laine en brun jaune en bain acide ; nuances plus brunes sur laine chromée.

Procédé de fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par Kalle et Cº, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 286813. — 14 mars 1899. — 19 juin 1899.)

Objet du brevet. — Les acides carboxyliques de l'oxydiphénylamine donnent, quand on les fond en présence de soufre et de sulfure alcalin, des matières colorantes allant du violet au noir et teignant en nuances très solides sur coton non mordancé. Ces acides carboxylés s'obtiennent : 1º En chauffant l'acide chlorodinitrobenzoïque à 199°-200°C. avec une proportion équivalente de p-amidophénol dissous dans un solvant neutre en présence de carbonate de sodium ou d'acétate de sodium : c'est l'acide oxydinitrodiphénylamine carbonique A ; 2º on combine le chlorodinitrobenzène 1, 2, 4, avec l'acide amidosalicylique 1, 2, 4. Dans le premier acide (A) le carboxyle et l'oxhydryle sont dans deux noyaux différents réunis par un groupe imidé ; dans le second les deux groupes sont dans le même noyau. Ce dernier acide est l'acide oxydinitrodiphénylamine carbonique B ; 3º avec le chlorodinitrotoluène, 1, 2, 3, 5, on obtient l'acide dinitrotolylphénylamine oxycarbonique que l'on désigne sous le nom d'acide oxydinitrodiphénylamine carbonique C.

Description. — Pour fondre ces composés avec du soufre et des sulfures, on prend par exemple 200 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé qu'on dissout dans une petite quantité d'eau portée à haute température dans une bassine chauffée au bain d'huile et munie d'un agitateur. On ajoute 7 kilogrammes de soufre finement broyé et 100 kilogrammes de sel sodique de l'acide oxydinitrophénylamine carbonique A et la masse est ensuite portée peu à peu dans un laps de temps de 5 heures à 140°-150°C. On maintient cette température jusqu'à dessiccation. On pulvérise. La substance est très soluble dans l'eau.

Cert. d'add. : — (Br. 286813. — 22 mars 1899. — 28 juin 1899.)

Objet du brevet. — Par un procédé analogue à celui indiqué dans le brevet principal ci-dessus on obtient, en faisant réagir l'acide amidocrésotique sur le chloronitrobenzène, de nouveaux acides. Ces nouveaux acides désignés sous les noms d'acides oxydinitrodiphénylamine carbonique D et E donnent par fusion avec du soufre et du sulfure de sodium des colorants noir bleu sur coton.

Procédé de production du chlorodinitrobenzène symétrique et d'une nouvelle chloro-m-phénylène diamine qui en résulte, par Actiengesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 286888. — 16 mars 1899. — 20 juin 1899.)

Objet du brevet. — Jusqu'à présent le dinitrochlorobenzene symétrique a été obtenu par la méthode consistant à remplacer dans la dinitraniline le groupe amidé par le chlore (Bader, *Ber* : 24, p. 1665). Cette méthode ne peut être exploitée industriellement On a essayé d'obtenir le dérivé chloré du m-dinitrochlorobenzène par action directe du chlore sur ce dernier, mais le chlore s'est toujours substitué à un groupe nitré (Kovrow, *Ber.* : 21, p. 2939. Lobry de Bruyn : *Ber.* : 24, p. 3749). On arrive cependant à préparer le dérivé chloré symétrique en traitant le dinitrobenzène par le chlore en présence du chlorure ferrique à une température de 100°C. jusqu'à augmentation de poids d'une molécule de chlore. On laisse refroidir, on purifie dans l'alcool. Ce dérivé obtenu peut être transformé en diamine par réduction. La nouvelle chloro-m-phénylène-diamine est en cristaux incolores fusibles à 100°-103°C., peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. Le nouveau corps se prête à la production de nouveaux colorants comme agents développateurs dans la teinture.

Procédé de production de nouveaux colrants bleus de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer. Cert. d'add. au brevet du 15 mars 1897. — (Br. 266999. — 8 mars 1899. — 16 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction de dinitroanthrarufine et dinitrochrysazine par le courant électrique.

Description. — 15 kilogrammes de sel sodique d'acide dinitroanthrarufine disulfonique sont dissous dans 30 kilogrammes d'acide sulfurique dilué. Cette solution est soumise à l'électrolyse par un courant de 300 ampères par mètre carré à une température de 90°. Les anodes et cathodes sont séparées par un diaphragme. Les anodes sont en platine ou charbon et plongent dans l'acide sulfurique dilué ; les cathodes sont en plomb et sont placées dans la solution de sulfo ; on maintient le liquide en agitation pendant l'opération.

Production de nouveaux colorants noirs directs pour coton, par Actiengesellschaft fur anilin fabrikation. Cert. d'add. au brevet du 30 novembre 1898. — (Br. 283559. — 16 mars 1899. — 16 juin 1899.)

Objet du brevet. — 1º Préparation de colorants noirs par action du soufre et des sulfures alcalins sur les acides oxydinitrodiphénylamine sulfonique obtenus par l'action de l'amidophénol sur l'acide p.-nitrochlorobenzol-o-sulfonique ou l'acide nitrochlorobenzol-p-sulfonique ; 2º sur l'oxynitro diphénylamine disulfonique qui s'obtient par l'action du p-amidophénol sur l'acide o-nitro chlorobenzol-p-sulfonique ou p-chloro-benzol-o-sulfonique.

Procédé de production de nouveaux dérivés de l'acridine, par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. Cert. d'add. au brevet pris le 6 août 1898. — (Br. 280372. — 14 mars 1899. — 22 juin 1899.)

Objet du brevet. — Remplacer dans le brevet principal la p-toluidine par d'autres amines primaires telles que l'aniline, l'o-toluidine, la m-xylidine, l'acet-p-phénylène diamine.

Procédé de préparation de matières colorantes teignant la laine en jaune, par RAISON COMMERCIALE ŒHLER à Offenbach-sur-Mein (Allemagne), rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 287071. — 20 février 1899. — 28 juin 1899.)

Objet du brevet. — Production d'une matière colorante jaune teignant la laine, consistant à condenser l'acide diazosulfanilique avec le pyrazolone provenant de la combinaison de la paranitrophénylhydrazine avec l'éther acétyloxalique.

Description. — On agite énergiquement dans 100 parties d'eau le mélange de 9,4 d'éther acétyloxalique et de 7 parties d'acétate de sodium avec 9,54 parties de chlorhydrate de paranitrophénylhydrazine, en chauffant peu à peu à 45°-50°C. et en maintenant une demi-heure environ. On laisse refroidir, et on ajoute 21 parties de soude caustique à 35°B. On remue trois heures à la température ordinaire, puis à 90-100°C. pendant une heure. L'acide nitrophénylpyrazolonecarbonique formé est précipité par l'acide sulfurique étendu (8 parties d'acide à 66°B. ramené à 20 % par addition d'eau) ; puis, on filtre. On dissout l'acide ainsi obtenu dans 506 parties d'eau avec 18 % de carbonate de sodium. On ajoute à 0° le diazo de 9,7 kil. du sel sodique de l'acide sulfanilique et de 20 parties d'acide chlorhydrique à 30°B. et 100 parties d'eau. On remue 12 heures, on chauffe et précipite par le chlorure de sodium. Cette matière colorante donne sur laine une nuance plus verdâtre que la tartrazine ; elle peut, contrairement à cette dernière, être employée dans la teinture du papier.

Préparation d'acide dinitrochlorobenzène sulfonique, par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 287180. — 24 mars 1899. — 30 mars 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique de constitution

Cl

AzO^2 [hexagone] AzO^2

SO^3H

dans lequel le chlore est facilement substituable. On l'obtient en chauffant l'acide o-nitrochlorobenzèneparasulfonique ou ses sels avec un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide nitrique concentré.

Description. — Exemple : On prend 27,5 kil. du sel de potassium de l'acide o-nitro-chlorobenzène-p-sulfonique et 100 kil. d'acide sulfurique à 25 % d'anhydride, on dissout et ajoute 15 kilogrammes d'acide azotique fumant à 87 %. On chauffe à 120°-130°C. ; puis on isole comme d'habitude. On peut employer le chlorobenzènesulfo — 34 kilogrammes de chlorobenzène, 75 kilogrammes d'acide sulfurique (monohydraté), 30 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 % d'anhydride. Chauffer au bain-marie jusqu'à disparition du chlorobenzène. Après refroidissement on ajoute 26 kilogrammes d'acide nitrique à 87 % et on achève la nitration à 40°C. Laisser en repos 2 heures. Ajouter 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 60 % d'anhydride et 40 kilogrammes de nitre, chauffer à 120°-130°C. 2 ou 3 heures ; on isole comme d'habitude.

Procédé de production de matières colorantes p-disazoïques, par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. Cert. d'add. au brevet pris le 23 octobre 1897. — (Br. 271709. — 27 mars 1899. — 3 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner des acides naphtoldisulfonique ou dioxynaphtaline disulfonique avec les amidoazoïques obtenus en copulant l'α-naphtylamine avec les combinaisons diazoïques des acides amido-naphtylaminecarbonique ou sulfonique avec l'acide chloronitrobenzoïque, et à réduire ensuite des produits de la condensation.

Colorants directs pour fibres végétales, par MOELLER, rep. par THIRION. — (Br. 287342. — 29 mars 1899. — 6 juillet.)

Objet du brevet. — Colorants allant du brun-rougeâtre au noir obtenus en chauffant un azo, l'oxyazobenzol, avec du monosulfure de sodium cristallisé.

Description. — Exemple : Colorant brun rougeâtre. — Chauffer en vase en fer au bain d'huile à 250° 20 kilogrammes d'oxyazobenzol, 16 kilogrammes de sulfure de sodium, en ajoutant de temps en temps de l'eau pour éviter l'épaississement. Puis quand la coloration n'augmente plus, on chauffe à 280°C. en cessant l'addition d'eau : 1° Oxyazobenzol 30 kilogrammes et sulfure de sodium : produit noir : Se distingue du noir Vidal par sa solubilité dans les carbonates alcalins, sa complète solution dans la soude, par sa solubilité en noir dans les carbonates alcalins et sulfures alcalins. Teint directement le coton sous oxydation.

Colorants bleus, par DURAND, HUGUENIN, à Saint-Fons (Rhône), rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 287350. — 29 mars 1899. — 6 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Colorants bleuâtres obtenus par l'action d'une molécule d'anhydride phtalique sur 2 molécules de métaamidophénol dialkylé en présence ou non de dissolvants. On peut le transformer en rhodamines tétralkylées.

Description. — Exemple : 14 kilogrammes d'anhydride phtalique, 35 kilogrammes de diéthylmétaamidophénol sont dissous à chaud dans 200 kilogramme de benzène. On ajoute à la dissolution 10 kilogrammes d'oxychlorure de phosphore en ayant soin que la température ne dépasse pas 80°C. Le co-

lorant bleu se précipite immédiatement. On décante le benzène et sèche à l'air. Teint le coton au tannin en bleu.

Production d'un colorant noir direct pour coton, par ACTIENGESELLCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 287514. — 4 avril 1899. — 10 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins l'acide dinitro-p-oxy-o-tolyl-

$$\text{amine sulfonique } AzO^2\langle C_6H_2(AzO^2) \rangle AzH - C_6H_2(CH^3)(SO^3H) \rangle OH.$$

La matière première s'obtient en chauffant le chlorodinitrobenzène et l'acide amidocrésolsulfonique. (Gatterman, *Ber.* : XXVIII, p. 1938.)

Description. — On prend 25 kilogrammes d'acide en question, on l'introduit à 110°C. dans un mélange de 30 kilogrammes de soufre et 25 kilogrammes de sulfure de sodium, puis on porte à 140°-150°C., jusqu'à épaississement. On chauffe alors à 150°-160°C. et on maintient jusqu'à dessiccation complète. Teint le coton en noir brun.

Procédé de préparation de colorants sulfurés noirs, par SOCIÉTÉ ANONYME DE MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, rep. par ARMENGAUD, jeune. — (Br. 287518. — 4 avril 1899. — 10 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures les indophénols et indoanilines.

Description. — *Exemple* : 15 kilogrammes de soufre fondu et maintenu à 130°-140°C. sont additionnés de matière colorante obtenue au moyen de p-phénylène diamine et d'α-naphtol pendant 4 heures en élevant peu à peu la température vers 200°C.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL

Manufacture de matières colorantes pour coton, par BADISCHE ANILIN et SODAFABRIK à Ludwigshafen s/Rhin. — (Brevet anglais 9338. — 22 avril 1898. — 25 mars 1899.)

Objet du brevet. — Traitement des matières colorantes obtenues par l'action de sulfites sur les dinitronaphtalines par du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Les auteurs ont décrit dans le brevet anglais 7766 de 1896 des matières colorantes obtenues par l'action de réducteurs et de bisulfite sur la 1. 1' dinitronaphtaline. La même réaction a été appliquée au mélange de 1. 1' dinitronaphtaline et de 1. 4' dinitronaphtaline et donne un colorant violet noir. (Brevet anglais 20250 de 1896) (1).

Si ces matières colorantes sont chauffées avec du sulfure de sodium avec ou sans soufre, on obtient suivant les conditions un colorant violet-bleu, vert-bleu ou noir teignant le coton sans mordant.

Exemple I : Colorant violet. — On chauffe 50 parties du colorant des brevets 7766 et 20250 de 1896 avec 500 parties de sulfure de sodium à 90-100°C. pendant 2 heures, puis on laisse refroidir ; la masse se solidifie et peut servir directement à la teinture.

Si dans cet exemple on ajoute 25 parties de soufre, on aura un colorant bleu, avec 50 parties de soufre, un colorant vert-bleu, et si dans ces exemples on élève la température à 150-200°C on a des noirs.

Perfectionnements dans la préparation de mélanges d'alcools benzyliques ortho-chlorés et ortho-nitrés ou du mélange des éthers de ces alcools substitués, par KALLE et Cie à Biebrich-s/Rhin. — (Brevet anglais 11259. — 17 mai 1898. — 25 mars 1899.)

Ce brevet est analogue au brevet français 278102 (2), il permet de séparer les dérivés chlorés qui se forment lors de la chloruration partielle de l'orthonitrotoluol en les transformant en éthers des alcools benzyliques substitués correspondants. Lors de la chloruration de l'orthonitrotoluol, le groupe nitré est en partie remplacé par du chlore, de sorte qu'on obtient un mélange de chlorure d'orthonitrobenzyle, de chlorure d'orthochlorobenzyle et d'orthonitrotoluol non altéré dont les proportions varient avec les conditions de température.

En faisant réagir différents sels comme l'acétate, l'hyposulfite, le sulfite de soude sur le produit de la chloruration, on transformera les dérivés substitués du chlorure de benzyle en éthers des alcools benzyliques substitués correspondants. Si ces éthers sont solubles dans l'eau, ils sont aisément séparés de l'orthonitrotoluol en excès par décantation ; s'ils sont insolubles, on chassera l'excès de l'orthonitrotoluol avec un courant de vapeur, les éthers seront ensuite saponifiés et le mélange des alcools orthonitrobenzylique et orthochlorobenzylique sera traité par un courant de vapeur d'eau qui sépare l'alcool chloré très volatil et laisse l'alcool orthonitré. Ces alcools benzyliques ortho nitré et ortho chloré sont employés à la préparation des aldéhydes correspondantes.

Remarque. — C'est la première fois qu'on signale le fait que lors de la chloruration de l'orthonitrotoluol une partie du groupe nitré est remplacé par du chlore. Cependant cette substitution est très fréquente ; et, du reste, on observe lors de l'action du chlore sur l'orthonitrotoluol un dégagement de vapeurs nitreuses déjà à une température relativement basse.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1897, brevets, page 155.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, page 248.

Perfectionnements dans la teinture avec le noir Vidal et les colorants du même groupe, par EWALD HÖLKEN, à Barmen. — (Br. anglais 8153. — 5 avril 1898. — 11 février 1899.)

Description. — En vue d'obtenir des teintes uniformes avec les colorants du groupe du noir Vidal, les écheveaux teints sont retirés du bain de teinture et rapidement tordus afin d'éloigner le liquide encore bouillant qui entraîne avec lui les produits d'oxydation et les empêche de se fixer sur le coton en produisant des taches.

Le tordage a aussi pour but de faire pénétrer le liquide uniformément dans les fibres. Le coton est ensuite passé par un bain oxydant de bichromate acidulé, puis lavé pour enlever toute trace d'acide ; afin de compléter l'oxydation, les écheveaux sont placés dans une atmosphère humide pendant plusieurs heures à la température de 40–60°C. et finalement ils sont savonnés.

Par ce procédé les noirs obtenus doivent être plus bleus que d'habitude.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par HENRI RAYMOND VIDAL, à Paris. — (Br. anglais 5915. — 10 mars 1898. — 18 février 1899.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant bleu-noir par l'action prolongée de l'acide parasulfanilique sur le para-amidophénol à haute température.

Description.— Dans un précédent brevet, n° 6694 du 13 mars 1897, se trouve décrit un colorant bleu obtenu en chauffant à 170° pendant deux ou trois heures un mélange à molécules égales de para-amidophénol et d'acide parasulfanilique. Si cette réaction est opérée à plus haute température et si la fusion est prolongée, on obtient au lieu d'une matière colorante bleue un colorant noir.

On chauffe au bain d'huile à 160–170° dans une marmite en fer munie d'un agitateur :

Acide parasulfanilique.	17,3 kil.
Para amidophédol	11 »

La masse liquide est maintenue à cette température pendant une heure, puis on élève à 250°C. et on maintient cette température pendant 4 ou 5 heures. La fonte devient épaisse, elle est refroidie et pulvérisée. La matière colorante diffère de celle obtenue à plus basse température par sa nuance et par ses autres propriétés.

Nouveau procédé de préparation de dérivés indoxyliques et de produits intermédiaires, par FARBENFABRIKEN BAYER et C°, à Elberfeld.— (Br. anglais 6211.— 14 mars 1898.— 18 février 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'acide phénylglycine ortho–carboxylé par oxydation des dérivés acétylés de la tolylglycine, puis saponification des groupes acétylés.

2° Transformation de l'acide phénylglycine ortho carboxylé en diacétyl-indoxyle, par un traitement de son sel de sodium avec de l'anhydride acétique.

3° Saponification du dérivé diacétylé et oxydation du dérixé de l'indoxyle en indigo.

Description. — D'après les recherches de Manthner et Suida (*Monatshefte der Chemie* 9, p. 727) l'orthotolylglycine ne peut pas être oxydée en acide carboxylé.

Les auteurs du présent brevet ont trouvé que le dérivé acétylé se laisse facilement oxyder, par exemple avec du permanganate, en acide acétylphénylglycine ortho carbonique.

R | C_6H_4 — Az — CH^2 — COOH, CH^3 ⟶ R | C_6H_4 — Az — CH^2 — COOH, COOH

Exemple A. — Un mélange de 20,7 p. d'acétyl orthotolylglycine et 200 parties d'eau est chauffé à 80°C., on ajoute 40 parties de permanganate de potasse cristallisé : quand le permanganate est décoloré on filtre et on acidule avec H^2SO^4. L'acide acétyl-phénylglycine ortho carboxylé se précipite en cristaux incolores.

Exemple B. — On ajoute rapidement 1 partie du sel neutre de sodium de l'acide phénylglycine orthocarboxylé à 5 parties d'anhydride acétique bouillant ; lorsque le dégagement d'oxyde de carbone a cessé, l'anhydride acétique est distillé dans le vide et le résidu lavé avec de l'eau. On obtient de cette façon un composé cristallin faiblement coloré en jaune qui est le dérivé diacétylé de l'indoxyle :

C_6H_4 — Az—$COCH^3$, CH, C—$OCOCH^3$

Ce diacétylindoxyle est dissous dans 20 parties d'une solution chaude de soude caustique à 10 $^0/_0$ et cette solution qui contient le sel de soude de l'indoxyle est oxydée de la manière suivante : elle est d'abord diluée avec 100 parties d'eau, puis on y insuffle un courant d'air jusqu'à ce que la séparation d'indigo soit complète.

Manufacture de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par FARBENFABRIKEN BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 8635. — 13 avril 1898. — 18 février 1899.)

Objet du brevet.— 1° Préparation d'éthers sulfuriques bromés dérivés des polyoxyanthraquinones en traitant les polyoxyanthraquinones par l'acide sulfurique fumant en présence de brome.

2° Préparation de bromo-oxyanthraquinones par saponification des éthers sulfuriques précédents.

Description. — Dans les brevets n° 8725 et 12715 de 1890 les auteurs ont montré qu'en traitant les oxyanthraquinones par l'acide sulfurique fumant, on obtient des éthers sulfuriques de polyoxyanthraquinones qui, raponifiés, fournisent les polyoxyanthraquinones. C'est ainsi que l'alizarine par exemple donne par ce traitement du bordeaux d'alizarine (tétraoxyanthraquinone).

On a trouvé maintenant que si cette réaction est opérée en présence de brome, il y a formation de dérivés bromés des éthers sulfuriques des polyoxyanthraquinones, lesquels sont aisément saponifiés en nouvelles bromo-polyoxyanthraquinones.

Exemple I. — On verse 14 parties de brome dans un mélange de 20 parties d'alizarine et de 200 parties d'acide sulfurique fumant à 80 % SO^3.

Il se dégage de l'acide bromhydrique et la masse devient bleu-violet, on verse sur de la glace et le nouvel éther sulfurique se précipite.

Ce produit intermédiaire se dissout dans une solution chaude de soude caustique et cette solution acidifiée laisse déposer la matière colorante sous forme de précipité rouge foncé. Cette matière colorante est soluble dans la soude caustique en bleu, dans le carbonate en bleu-violet ; elle teint la laine chromée en bleu-violet.

De la même manière la purpurine fournit une matière colorante qui teint la laine chromée en bleu.

Procédé pour convertir les dérivés substitués des acides amido-benzoylbenzoïque et oxyamidobenzoylbenzoïques en dérivés de l'anthracène, par Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, A. Haller et A. Guyot. — (Br. anglais 10315. — 5 mars 1898. — 25 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les dérivés des acides amido et amido-oxy-benzoylbenzoïque avec de l'acide sulfurique concentré à 175°C. ou bien à réduire le composé que l'on veut convertir et à oxyder le dérivé benzylé ainsi obtenu.

Description. — Les acides amidobenzoylbenzoïques sont préparés par la méthode décrite par A. Haller et A. Guyot (C. R. de l'Académie des Sciences, vol. XIX, p. 205), on peut les convertir en dérivés de l'anthracène par les deux méthodes qui vont suivre.

1° On peut les chauffer pendant quelques instants à 175°C. avec de l'acide sulfurique concentré :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4Az(CH^3)^2 \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^3Az(CH^3)^2$$

2° Les dérivés de l'acide diméthyl amidobenzoylbenzoïque sont réduits en dérivés benzylés.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO - C^6H^4Az(CH^3)^2\\COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2 - C^6H^4Az(CH^3)^2\\COOH\end{matrix}\right.$$

La réaction se fait en deux phases ; il se forme d'abord un produit intermédiaire :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH - C^6H^4 - Az(CH^3)^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Ces deux produits de réduction traités par l'acide sulfurique concentré à chaud subissent une condensation intra-moléculaire et donnent des produits ayant les caractères d'anthranols.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\COH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3Az(CH^3)^2$$

Ces anthranols, par oxydation, fournissent les anthraquinones correspondantes.

Exemple. — Dans un pot non émaillé on place 200 grammes d'acide diméthyl amidobenzoylbenzoïque, 7 litres d'eau et 350 grammes de soude caustique, on chauffe à ébullition et on ajoute lentement 400 grammes de zinc en poudre par petites portions.

Quand la réduction est terminée on filtre l'excès de zinc et on neutralise jusqu'à faible réaction alcaline. On fait bouillir de nouveau et on acidifie avec de l'acide acétique.

L'acide benzylé se précipite, il est lavé et séché ; il est dissous dans 10 parties d'acide sulfurique et la solution chauffée à 80°C. pendant 25 à 30 minutes. On verse dans 15 parties d'eau, ajoute 700 centimètres cubes de solution de perchlorure de fer (d = 1.3) par kilogramme d'acide et on fait bouillir pendant plusieurs heures ; ensuite on refroidit, filtre et lave. Le produit cristallise en aiguilles fondant à 181°.

Manufacture d'acides sulfoniques de la série de la naphtaline et de matières colorantes dérivées, par J. Levinstein et Richard Herz, à Manchester. — (Br. anglais 13119. — 28 mai 1898. — 25 février 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'acides $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_3 ou β_4 sulfonique par réduction de la matière colorante azoïque résultant de la combinaison de diazobenzène par exemple avec l'acide $\alpha_1\beta_3$ naphtylamine sulfonique ou $\alpha_1\beta_4$ naphtylaminesulfonique.

2° Préparation du dérivé monoacétylé par acétylation de l'acide naphtylène diaminesulfonique ou bien par acétylation du colorant amidoazoïque obtenu par combinaison du diazobenzène avec l'acide α_1 naphtylamine β_3 ou β_4 sulfonique et réduction subséquente.

3° Préparation de matières colorantes en combinant le dérivé diazoïque de l'acide acétyl naphtylènediamine sulfonique avec les amines, phénols, etc., et finalement saponification du groupe acétyle, si nécessaire.

Exemple. — 9,3 kil. d'aniline sont diazotés et combinés avec 24,5 kil. du mélange des sels de sodium des acides α-naphtylamine sulfoniques de Clève (obtenus par nitration et réduction de l'acide β-naphtaline sulfonique). La matière colorante ainsi obtenue est mélangée avec de l'eau, puis réduite avec

30 kilogrammes de tournure de fer et 2 litres d'acide acétique dilué (à 30 %). On rend alcalin et filtre à chaud, la liqueur filtrée est rendue faiblement acide et en refroidissant l'acide α_1 α_2 naphtylènediamine β_3 ou β_4 sulfonique cristallise en petites aiguilles gris d'argent.

50 kilogrammes de cet acide bien sec sont mélangés avec 50 kilogrammes d'acide acétique à 65 % et 30 kilogrammes d'acétate de soude cristallisé ($CH^3.COONa + 3Aq$) et le mélange chauffé à ébullition pendant 20 à 25 heures.

L'acétylation est terminée quand un échantillon est complètement soluble dans l'eau et lorsqu'il est diazotable sans décomposition en solution d'un acide minéral. La masse est ensuite dissoute dans l'eau et peut être employée directement pour la préparation de colorants.

Manufacture de matières colorantes dérivées de la tétranitroanthrachrysone, par Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 9506. — 25 avril 1898. — 4 mars 1899.)

Objet du brevet. — Réaction de la tétranitroanthrachrysone (1) avec des amines aromatiques en solution aqueuse.

Description. — La tétranitroanthrachrysone a la propriété de réagir avec les composés aromatiques amidés : dans cette réaction deux des groupes nitrés sont remplacés par les résidus amidés aromatiques et on obtient des composés qui sont des matières colorantes très précieuses par suite de leur résistance au foulon.

Exemple. — On dissout 30 kilogrammes de tétranitroanthrachrysone dans 10 fois son poids d'eau et on chauffe au bain-marie avec 15 kilogrammes d'aniline, on ajoute un peu de soude et on arrête la réaction lorsque la couleur bleue du liquide n'augmente plus d'intensité. Le colorant est précipité par du sel, il teint la laine chromée en bleu-noir.

Procédé de préparation des sels éthers de l'acide indoxylcarbonique, par les Farbwerke, de Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 9690. — 27 avril 1898. — 4 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un éther de l'acide phénylglycine-orthocarboxylé (acide ortho-carboxy-phényl-amido acétique) avec du sodium métallique ou de l'alcoolate de soude.

Description. — On sait que le sodium métallique réagit avec un mélange de benzoate et d'acétate d'éthyle pour donner le sel de sodium d'un éther d'un acide-kétone, dans ce cas, le sel de sodium du benzoylacétate d'éthyle.

Une semblable réaction a lieu si l'on fait agir le sodium métallique sur un éther de l'acide phénylglycine-orthocarboxylé.

$$C_6H_4\begin{cases}COOR\\ AzH - CH^2 - COOR\end{cases} + Na = H + C_6H_4\begin{cases}CO \diagdown \\ AzH - \underset{|\atop Na}{C} - COOR\end{cases} + ROH$$

ou bien en prenant la formule tautomérique.

$$C_6H_4\begin{cases}C(ONa) \diagdown \\ AzH - C - COOR\end{cases}$$

Les acides dilués séparent l'éther de l'acide indoxylcarbonique.

Exemple. — A une solution de 25 parties en poids de l'éther diéthylique de l'acide phénylglycine orthocarboxylique (P. F. 72-73°C.) dans 100 parties en poids de benzol bouillant, on introduit 2,5 p. de sodium granulé et pour amorcer la réaction, quelques gouttes d'alcool. Le liquide se solidifie rapidement et lorsque tout le sodium a disparu on agite avec un acide dilué. La couche de benzène est décantée et distillée, l'huile qui reste cristallise rapidement et, après une recristallisation dans l'alcool, possède les mêmes propriétés que l'éther de l'acide indoxylcarbonique décrit par Baeyer (Ber. XIV, 1744.)

Cet éther peut servir ensuite à la manufacture de l'indigo.

Manufacture d'ortho et para amidobenzylidèneaniline, de leurs homologues, de leurs acides sulfoniques et d'amido benzaldéhydes qui en dérivent, par Farbwerke, de Hœchst s/Mein. — (Br. anglais 10516. — 7 mai 1898. — 7 mars 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés amidobenzylidéniques par réduction des ortho et paranitrobenzylanilines ou de leurs homologues par des sulfures alcalins seuls ou en présence de soufre.

Description. — On trouve dans la littérature deux exemples de réduction de ces dérivés nitrés avec du sulfure d'ammonium. Strakosls (Ber. VI, 1063) obtint par une action de courte durée du sulfure d'ammonium sur la paranitrobenzylaniline sous pression, un composé fondant à 88°C. qu'il considéra comme de l'amidobenzylaniline, mais qui plus tard fut trouvé être du diamidodiphénylméthane (2).

---

(1) La tétranitroanthrachrysone a la constitution : (formule : deux noyaux benzéniques reliés par deux groupes CO ; substituants AzO², OH, OH, AzO² sur le premier ; OH, AzO², OH, AzO² sur le second)

(2) Brevet allemand 56908.

L'autre exemple de C. Paal (1) traite de la réduction de l'ortho nitrobenzylaniline en ortho amidobenzylaniline au moyen du sulfure d'ammonium. En étudiant plus à fond l'action des sulfures alcalins sur ces composés, les auteurs ont trouvé que l'action des sulfures alcalins était différente.

Par exemple la nitrobenzylaniline de la formule :

$$AzO^2 . C^6H^4 - CH^2 - AzH^2 - C^6H^6$$

est transformée en amidobenzylidène anilide :

$$AzH^2 - C^6H^4 - CH = Az - C^6H^5$$

d'après l'équation :

$$2(AzO^2 - C^6H^4 - CH^2 - AzH - C^6H^5) + Na^2S = Na^2SO^4 + 2(AzH^2 - C^6H^4 - CH = Az - C^6H^5)$$

Ces composés benzylidéniques, comme on sait, sont hydrolysés sous l'influence d'acides étendus en donnant les aldéhydes :

$$AzH^2 - C^6H^4 - CH = Az - C^6H^5 + H^2O = AzH^2 . C^6H^4 - CHO + AzH^2 - C^6H^5$$

Exemple. — 230 parties du sel de sodium de l'acide paranitrobenzylaniline sulfonique sont dissous dans 1000 parties d'eau. On ajoute une solution de 250 parties en poids de sulfure de sodium ($Na^2S . 9H^2O$) et 65 parties de soufre dans 200 parties d'eau et on chauffe pendant 4 à 5 heures au bain-marie, on filtre le soufre et le liquide filtré est refroidi, le sel de sodium de l'acide paranitrobenzylidène sulfanilique se précipite en cristaux jaunes. En chauffant ce composé avec des acides dilués, il est scindé en acide para-amidobenzaldéhydeorthosulfonique qui se polymérise et acide sulfanilique.

Manufacture d'acides oxyanthraquinonesulfoniques, par la Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 13564. — 17 juin 1898. — 1er avril 1899.)

Objet du brevet. — Transformation d'amidoanthraquinones en oxyanthraquinonesulfoniques par diazotation en présence d'acide sulfurique fumant.

Description. — Il est bien connu que les amidoanthraquinones peuvent être diazotées en solution acide très concentrée, mais on n'avait pas encore pensé à effectuer la diazotation en solution dans l'acide sulfurique fumant. On réunit par là la formation d'oxyanthraquinone et la sulfonation en une seule opération.

Exemple. — On dissout environ 10 parties de 1.4 diamidoanthraquinone dans environ 100 parties d'acide sulfurique fumant (à 20 °/₀ SO^3) et on ajoute à la température ordinaire 10 parties de nitrite de soude solide, puis on chauffe vers 100-130°C. pendant 2 heures et demie et finalement la masse est versée dans l'eau et l'acide sulfonique est précipité par addition de sel. Cet acide est soluble dans l'eau en jaune et la solution vire au rouge par addition de soude caustique.

Il teint la laine en jaune, mais il est surtout important comme matière première pour la fabrication d'autres dérivés de l'anthraquinone.

Production d'acide toluolorthosulfonique par oxydation de l'orthothiocrésol avec l'acide nitrique concentré, par Fritz Hauff, à Stuttgart. — (Br. anglais 11077. — 14 mai 1898. — 1er avril 1899.)

Description. — Dans le brevet anglais 10810 de 1897 on employait le permanganate comme agent oxydant. Mais ce procédé présente plusieurs inconvénients : prix élevé du permanganate, trop grande dilution, etc. L'acide nitrique employé comme oxydant offre beaucoup d'avantages. La réaction peut s'exprimer par :

$$C^6H^4\begin{cases}SH\\CH^3\end{cases} + 2\,AzO^3H = C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\CH^3\end{cases} + H^2O + 2\,AzO$$

Les produits de réduction de l'acide nitrique sont facilement transformés en acide nitrique par réoxydation à l'air, de sorte que les pertes sont faibles, et on peut obtenir un acide toluolorthosulfonique pur à très bas prix.

Le thiocrésol et l'acide nitrique coulent en filet mince dans un récipient en terre dans lequel on fait passer en même temps un courant d'air pour effectuer à la fois le mélange et l'oxydation du bioxyde d'azote. Finalement on chauffe à 110° pour enlever l'excès d'acide nitrique et on verse dans l'eau. L'acide sulfonique se dissout tandis que les produits secondaires contenant entre autres le disulfure $CH^3 - C^6H^4 - S - S - C^6H^4 - CH^3$ se séparent sous forme d'huile. La solution aqueuse est neutralisée avec du carbonate de soude et évaporée à sec. Le produit résultant est traité ensuite d'après les méthodes connues pour la transformation en saccharine.

Perfectionnements dans la teinture en nuances bleues, par Leopold Cassella, à Francfort s/Mein. — (Br. anglais 12635. — 6 juin 1898. — 8 avril 1899.)

Objet du brevet. — Traitement des teintures obtenues avec le colorant du brevet anglais 25234 de 1897 (2) par le peroxyde d'hydrogène.

Description. — Les teintures obtenues avec le « noir immédiat » deviennent bleues lorsqu'on les traite par un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, et les teintes ainsi obtenues sont solides au lavage, aux acides, au chlore, à la lumière, etc.

Exemple. — 20 kilogrammes de coton sont teints à 80°C. dans un bain contenant 1 kilogramme de noir immédiat V. 0,8 kil de sulfure de sodium, 12 kilogrammes de sel pour 400 litres d'eau. Après 1 heure, on rince et passe dans un bain contenant 200 grammes de peroxyde d'hydrogène et un peu d'ammoniaque. Après une demi-heure à 80°C. la réaction est terminée.

---

(1) Brevet allemand 52647.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1899, brevets, p. 32.

Manufacture de colorants azoïques, par AKTIENGESELLSHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 13201. — 13 juin 1898. — 8 avril 1899.)

Objet du brevet. — Manufacture de colorants rouges bleuâtres pour laine par combinaison du diazoïque de l'éther méthylique du métaamidoparacrésol avec l'acide naphtolsulfamidosulfonique.

Description. — L'acide naphtolsulfonique en question a été décrit dans le brevet allemand 53934 et a déjà été employé pour la préparation de diazoïques (brevet allemand 57484). Mais ces colorants n'ont pas été employés sans doute à cause de leur nuance terne. Si cet acide naphtolsulfamidosulfonique est combiné au diazoïque de l'éther du m. amidoparacrésol, on obtient des colorants teignant la laine en nuances rouge-bleuâtre très brillantes.

La combinaison se fait en solution alcaline.

(Identique au brevet français 279025. Voir *Moniteur scientifique* 1899, brevets p. 25.)

Manufacture de composés aromatiques au moyen d'acide cyanhydrique et de certains de ses dérivés, par FARBENFABRIKEN BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 13453. — 16 juin 1898. — 15 avril 1899.)

Objet du brevet. — Réaction de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique ou de produits d'addition, qu'ils forment sur les phénols ou leurs éthers, et décomposition des aldimides ou des benzhydrylamines ainsi obtenues.

Description. — La même maison a déjà breveté un procédé consistant à faire réagir l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique sur les éthers des phénols. Elle a trouvé depuis que la même réaction a lieu avec les phénols ou les éthers acides des phénols.

L'équation est sans doute :

(1)
$$C^6H^5OH + HCAz + HCl = HCl + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\ C\left\langle\begin{array}{l}H\\ AzH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

(2)
$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\ C\left\langle\begin{array}{l}H\\ AzH\end{array}\right.\end{array}\right. + H^2O = AzH^3 + C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\ C\left\langle\begin{array}{l}H\\ O\end{array}\right.\end{array}\right.$$

La réaction s'effectue en présence ou non de chlorure d'aluminium.

En employant l'éther monométhylique de la résorcine, on obtient la vanilline.

Si au lieu d'employer l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, on emploie le sesquichlorure d'acide cyanhydrique 2CAzH. 3HCl (*Berichte* 16, p. 309) en présence de chlorure d'aluminium, la réaction est toute différente. Le sesquichlorure se conduit comme si sa constitution était représentée par :

$$C\begin{array}{l}/\ H\\ = AzH\\ \backslash\ AzH - CH.\ Cl^2 + HCl\end{array}$$

c'est-à-dire comme le chlorhydrate de dichlorométhylformamidine. Si ce composé réagit avec un hydrocarbure (benzine par exemple), il se forme sans doute :

$$C\begin{array}{l}/\ H\\ = AzH\\ \backslash\ AzH - CH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array}$$

lequel, traité par les alcalis, échange AzH contre O et donne une formylbenzhydrylamine

$$C\begin{array}{l}/\ H\\ = O\\ \backslash\ AzH - CH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array}$$

Si le traitement aux alcalis se prolonge, il y a saponification avec formation d'acide formique et de benzhydrylamine.

$$C\begin{array}{l}/\ H\\ = O\\ \backslash\ AzH - CH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ C^6H^5\end{array}\right.\end{array} + H^2O = C\begin{array}{l}/\ H\\ = O\\ \backslash\ OH\end{array} + AzH^2 - CH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ C^6H^5\end{array}\right.$$

Si, à la place d'hydrocarbures, on emploie des amines tertiaires comme la diméthylamine par exemple, on aura :

$$\left.\begin{array}{l}Az(CH^3)^2 - C^6H^4\\ Az(CH^3)^2 - C^6H^4\end{array}\right\rangle CH - AzH^2$$

leucobase de l'auramine, qui cependant réagit immédiatement avec une nouvelle molécule de diméthylaniline pour donner du *violet cristallisé*.

Ces différentes réactions ont déjà été publiées dans les *Berichte* par Gattermann.

Perfectionnements dans la manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées, par READ HOLLIDAY, J. TURNER et HARRY DEAN, à Huddersfield (Angleterre). — (Br. anglais 12085. — 27 mai 1898. — 22 avril 1899.)

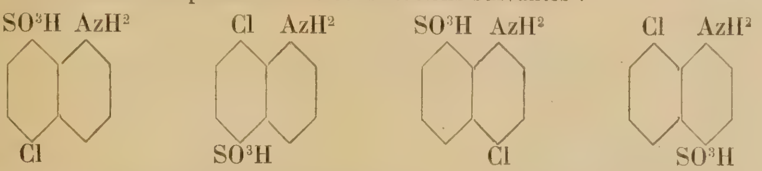
Objet du brevet. — 1° Production de chloronaphtols sulfoniques en partant des acides chloronaphtyl-

aminesulfoniques $AzH^2.SO^3H.Cl$ — 1 : 8 : 5, 1 : 5 : 8, 1 : 8 : 4, 1 : 4 : 8, et des acides chloronaphtyl-aminedisulfoniques 1 : 8 : 3 : 6, 1 : 8 : 4 : 6.

2° Production d'acides amidonaphtolsulfoniques ou disulfoniques par traitement des dérivés chloronaphtylaminesulfoniques mentionnés plus haut avec des alcalis caustiques et production d'acides dioxynaphtalinesulfoniques par traitement des dérivés chloronaphtolsulfoniques cités plus haut avec des alcalis caustiques.

3° Production de matières colorantes par combinaison de diazo ou de tétrazoïques avec les acides chloronaphtolmonosulfoniques cités plus haut.

Description. — Dans les brevets 13999 du 8 juin 1897 et 11736 du 24 mai 1898 (1), on a décrit la préparation d'acides chloronaphtylaminesulfoniques par nitration et réduction des acides chloronaphtalinesulfoniques 1.4 et 1.5. Ces acides possèdent les constitutions suivantes :



et peuvent être transformés par la réaction de Sandmeyer en acides chloronaphtolsulfoniques correspondants qui fournissent par combinaison avec les diazoïques des matières colorantes dont la nuance est plus bleue que celle des colorants ne renfermant pas de chlore. De plus, ces dérivés chlorés, lorsqu'on les traite par la soude caustique à 30°Bé sous pression, perdent leur chlore qui est remplacé par OH sans que le groupe SO^3H soit attaqué.

Les réactions n'offrent pas de particularités spéciales, les matières colorantes obtenues teignent la laine sur bain acide en nuances allant du rouge au bleu-noir.

Le colorant obtenu avec l'acide diazonaphtionique et l'acide chloronaphtolsulfonique 1.8.5 teint la laine en rouge bleuâtre.

Le colorant résultant de 1 molécule de tétrazodianisidine, 1 molécule de chloronaphtolsulfonique 1.8.5 et 1 molécule de amidonaphtol 1.8.5 teint la laine en bleu-verdâtre.

Perfectionnements dans la manufacture de matières colorantes de la série de la rosaniline, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. anglais 27372. — 28 décembre 1898. — 22 avril 1899.)

Objet du brevet. — Manufacture de leuco-dérivés de la série de la rosaniline contenant 1, 2 ou 3 groupes substitués en ortho par rapport au carbone central, et oxydation de ces leucos.

Description. — Depuis que les auteurs ont démontré l'influence des groupes substitués en ortho par rapport au carbone central dans les colorants de la série du vert malachite, le nombre de ces colorants ainsi que les procédés de leur préparation ont considérablement augmenté. Mais, par contre, le nombre de matières colorantes de la série de la rosaniline substituées en ortho est très restreint, il n'existe guère que les dérivés monochloré et trichloré du violet cristallisé (Brevet allemand 90771).

Les auteurs ayant trouvé la nouvelle méthode pour la préparation d'amidoaldéhydes décrite dans le brevet anglais 17135 (Voir plus haut), il est facile de préparer les colorants mono, di ou trisubstitués de la série de la rosaniline. La nuance d'une matière colorante passe graduellement au violet, puis au bleu, suivant qu'on augmente le nombre de groupes substitués en ortho.

De plus, lors d'une double substitution, l'effet des groupes substitués est à peu près le même si les deux groupes se trouvent dans le même noyau ou dans deux noyaux différents.

Le produit de condensation de la diméthyl p. amido o-toluylaldéhyde et de la diméthylaniline donne par oxydation un violet bleu, celui de la monoéthyl p. amidobenzaldéhyde et la m. chlordiméthylaniline un violet.

Perfectionnements dans la manufacture d'orthochlorobenzaldéhyde et sa séparation de l'orthonitrobenzaldéhyde, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. anglais 11260. — 17 mai 1898. — 29 avril 1899.)

Objet du brevet. — Manufacture d'orthochlorobenzaldéhyde par oxydation de l'orthochlorobenzylalcool au moyen d'acide nitrique en solution sulfurique. Ou bien oxydation du mélange d'éthers de l'orthochloro et orthonitrobenzylalcool (obtenu en partant du produit résultant de la chloruration de l'orthonitrotoluol) et séparation des deux aldéhydes par distillation à la vapeur d'eau.

Description. — Le mélange des éthers des alcools orthochloro et orthonitrobenzyliques obtenus d'après le brevet anglais 11259 de 1898 (2) peut être oxydé sans séparation préalable. Les deux aldéhydes sont ensuite séparées soit par distillation à la vapeur d'eau, soit par cristallisation. L'orthochlorobenzaldéhyde est liquide et volatile avec la vapeur d'eau, tandis que l'orthonitro est solide et presque pas volatile.

Exemple. — 600 kilogrammes de l'huile chlorée (contenant environ 40 °/₀ de dérivés du chlorure de benzyle) sont chauffés à ébullition avec 800 litres d'alcool dilué, 250 kilogrammes d'acétate de soude et 90 kilogrammes de carbonate de soude jusqu'à ce que les éthers acétiques qui se sont formés comme produits intermédiaires soient saponifiés. L'alcool est distillé et par refroidissement les alcools benzyliques substitués cristallisent ; mais il n'est pas nécessaire d'attendre jusqu'à ce que la cristallisation soit achevée. On chasse l'excès d'orthonitrotoluol par un courant de vapeur d'eau et le résidu par refroidissement laisse déposer les dérivés de l'alcool benzylique. On filtre et presse. 130 kilogrammes du gâteau sont dissous dans 400 à 500 kilogrammes d'acide sulfurique concentré à 50-60°Bé à la tempéra-

(1) Voir *Moniteur scientifique* 1899, brevets p. 116.
(2) Voir plus haut.

ture de 40° C., on y ajoute lentement 70 à 80 kilogrammes d'un mélange sulfonitrique contenant 38 à 39 % $HAzO^3$. La fin de la réaction est annoncée par la cessation de dégagement de vapeurs nitreuses. La masse est versée dans 500 litres d'eau froide, les aldéhydes se séparent, on les lave et on les presse. L'orthochlorobenzaldéhyde peut être retirée de l'huile qui se sépare en distillant avec la vapeur d'eau et le résidu solide constitue l'orthonitrobenzaldéhyde.

Il n'est pas non plus nécessaire de séparer l'orthonitrotoluol non altéré, on peut soumettre le mélange total à l'oxydation, car l'orthonitrotoluol est très difficile à oxyder. Les aldéhydes sont séparées par une solution de bisulfite qui laisse l'orthonitrotoluol.

Manufacture d'aldéhydes aromatiques para-amidées ou de leurs dérivés de substitution, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. anglais 17135. — 9 août 1898. — 6 mai 1899.)

Cette méthode extrêmement élégante consiste à faire réagir les amines aromatiques sur les dérivés de la phénylhydroxylamine, en présence de formaldéhyde, et a déjà été décrite dans le brevet français 280514 analysé dans le *Moniteur scientifique* 1899, brevets p. 83.

Production de matières colorantes disazoïques secondaires, dérivées des nitroamidophénols sulfoniques, par la Badische aniline und Soda Fabrik. — (Br. anglais 14251. — 28 juin 1898. — 13 mai 1899.)

Objet du brevet. — Combinaison du dérivé diazoïque du nitroamidophénolsulfonique avec une amine, diazotation du composé ainsi obtenu et combinaison avec une amine ou un phénol ou les acides sulfoniques.

Description. — Les acides sulfoniques des nitroamidophénols peuvent s'obtenir : par nitration des amidophénolsulfoniques, par sulfonation des nitroamidophénols, par la réduction partielle des dinitrophénolsulfoniques.

Exemple I. — *Production d'orthonitroorthoamidophénolparasulfonique.* — Le phénol est converti en acide phénolparasulfonique d'après la méthode nouvelle ; la masse est versée dans l'eau, puis on ajoute l'acide nitrique et fait bouillir jusqu'à ce qu'un échantillon, par refroidissement, laisse déposer le dinitrophénol. Le tout est refroidi, filtré du dinitrophénol qui s'est séparé, et dans la liqueur filtrée on ajoute du carbonate de potasse et on laisse reposer. Le sel de potassium du dinitrophénolsulfonique cristallise.

La réduction partielle est faite à l'aide de sulfure d'ammonium et l'acide nitroamidophénolsulfonique se précipite en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Exemple II. — *Préparation d'orthonitroparaamidophénolorthosulfonique.* L'acide paraamidophénolorthosulfonique est nitré en solution sulfurique, et la masse versée dans l'eau ; l'acide sulfonique se sépare.

Comme composés intermédiaires dans la préparation des nouveaux colorants disazoïques, l'on emploie de préférence l'α-naphtylamine ou ses acides sulfoniques (acide de Clève).

Manufacture de colorants azoïques et de matières nécessaires à leur production, par la Badische Aniline und Soda Fabrik. — (Br. anglais 14252. — 28 juin 1898. — 13 mai 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'orthonitroorthoamidophénolparasulfonique par nitration de l'acide phénolparasulfonique et réduction partielle du dérivé dinitré.

2° Préparation de colorants disazoïques dérivés.

Description. — Ce brevet semble n'être qu'une répétition, toutefois avec quelques détails en plus du brevet précédent. Il est suffisant de mentionner les propriétés des colorants décrits.

Matières colorantes obtenues avec le nitroamido phénol sulfonique combiné à l'α-naphthylamine	Nuance sur laine
Acide 1 napthol 4 sulfonique	Noir bleuâtre
» 1 napthol 4' sulfonique	Noir bleuâtre
» 2 napthol 3' sulfonique	Noir bleuâtre
» 3 naphtol 3,3' disulfonique	Noir bleuâtre
α-naphtylamine	Noir foncé
1.1' dioxynaphtaline 4 sulfonique	Noir bleu
1.1' amidonaphtol 4 sulfonique	Noir bleu
1.1' amidonaphtol 4' sulfonique	Violet noir

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série des safranines, par Aktiengesellschaft fur anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 14961. — 7 juillet 1898. — 13 mai 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes de la série des safranines en traitant les acides aposafraninesulfoniques par l'ammoniaque ou les amines primaires.

Description. — Ces acides sulfoniques des aposafranines sont obtenus par la réaction des sulfites ou des bisulfites sur les aposafranines En faisant agir sur cet acide les amines primaires ou l'ammoniaque, le groupe SO^3H est éliminé.

Exemple. — 9 kilogrammmes de l'acide isorosindulinesulfonique de la constitution :

$Az = (C^2H^5)^2$

Az

$Az.C^6H^5$

SO^2 —— O

(obtenu par l'action de sulfite sur l'aposafranine résultant de la condensation de nitrosodiméthylaniline avec la phényl β-naphtylamine), 90 kilogrammes d'alcool et 3 kilogrammes de paraphénylènediamine sont chauffés à ébullition. Dès que l'acide isorosindulinesulfonique a disparu, l'alcool est chassé, la matière colorante dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué et précipitée par du sel.

Elle teint le coton tanné en bleu-vert.

Manufacture de colorants azoïques et de matières premières nécessaires, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 16650. — 30 juillet 1898. — 20 mai 1899.)

Objet du brevet. — Manufacture de paranitroorthoamidophénolorthosulfonique par réduction partielle de l'orthoparadinitrophénolorthosulfonique et de matières colorantes azoïques qui en dérivent

Description. — Dans les brevets anglais 14251 et 14252 (voir plus haut), on a décrit la manufacture de colorants disazoïques dérivés des nitroamidophénolsulfoniques dans lesquels le groupe nitré est en ortho par rapport à OH.

Le présent brevet traite du dérivé nitré dans lequel le groupe nitré est en para à OH.

Il s'obtient par exemple par réduction partielle du dinitrophénolsulfonique décrit par Post (*Ber.* 7, 1323) au moyen de sulfures alcalins. Il possède sans doute la constitution :

OH
AzH^2 — SO^3H
AzO^2

Son diazoïque est combiné à une amine telle que l'α-naphtylamine ou l'acide de Clève, le composé intermédiaire rediazoté et combiné de nouveau à une amine ou à un phénol. Les nuances des colorants varient du bleu-noir au noir.

Exemple. — Préparation du nitroamidophénolsulfonique.— 600 parties du sel de potassium du o.p.-dinitrophénolorthosulfonique sont mélangées avec 400 parties d'eau et une solution concentrée de 112 parties de potasse afin d'obtenir le sel dipotassique. D'autre part on dissout 1350 parties de sulfure de sodium dans le même poids d'eau et on ajoute cette solution à la première en maintenant la température à 20°C. Le sel dipotassique du dinitré se dissout lentement et le sel de potassium du nitroamidé se précipite en cristaux rougeâtres. On filtre et dans le filtrat on ajoute HCl qui précipite l'acide libre en flocons gris.

D. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque jaune-brun. « FARBWERKE » « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNNING, à Hœchst s/M. — (Br. américain 659021, du 18 novembre 1897.)

Cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge-brun soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré ; elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, elle teint en brun-jaune le coton et le cuir mordancé au tannin. C'est un produit de condensation du diazo-dérivé de l'amidophényltriméthylammonium avec la résorcine. Le brevet revendique la préparation des matières colorantes du même groupe.

Procédé de préparation d'une couleur substantive rouge tétrazoïque. IVAN LEVINSTEIN et HERMANN PFEIFFER, à Manchester. — (Br. américain 640743, du 14 juin 1978.)

On chlore la diacétylbenzidine fusible à 317°C., saponifie le produit obtenu, transforme la dichlorobenzidine qui en résulte en dérivé tétrazoïque que l'on combine à une molécule d'un acide naphtylamine sulfonique.

Cette matière colorante est une poudre rouge soluble dans l'eau, teignant le coton non mordancé en rouge brillant et rouge bleuâtre, solide aux acides organiques ; elle se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

Procédé de teinture. « FARBWERKE » « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNNING, à Hœchst s/M. (Br. américain 689922, du 31 août 1898.)

On imprime, on teint au moyen du dérivé tétrazoïque du diamidodiméthylcarbazol sur un fond de naphtol. Les nuances obtenues varient du violet foncé au noir.

Matière colorante dérivée du Rhodol. SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES BE BALE. — (Br. américain 705335, du 11 février 1899.)

Cette nouvelle matière colorante se présente sous la forme d'une poudre vermillon ; elle se dissout dans l'acide acétique dilué ou l'alcool faible en rouge orangé et en jaune brun dans l'acide sulfurique concentré ; une addition d'eau la précipite de ses solutions ; elle teint le coton mordancé au tannin en rouge jaune et donne, par impression avec le ferrocyanure de potassium et l'oxyde de zinc, une laque également rouge jaune solide au vaporisage.

Cette substance appartient à la série de la phtaléïne et s'obtient en combinant l'aldéhyde formique à l'éther méthylique du diméthylrhodol.

Procédé de préparation de l'acide oxynaphtindophénolthiosulfonique. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 662179, du 16 décembre 1897.)

Cet acide est obtenu par l'oxydation d'un mélange d'un acide thiosulfonique disymétrique dérivé d'une paraphénylènediamine dialcoylée et d'un acide 1.2. amidonaphtolsulfonique.

Le produit breveté est soluble en jaune dans l'acide sulfurique concentré ; à chaud cette couleur passe au vert et une addition d'eau précipite de cette solution un corps bleuâtre.

Procédé de teinture en bleu. L. Cassella, à Francfort s/M. — (Br. américain 698882, du 10 décembre 1898.)

On traite par l'eau oxygénée le coton teint avec les matières colorantes provenant du chauffage de l'oxydinitrodiphénylamine avec un mélange de sulfure de sodium et de soufre.

Procédé de préparation d'indigo artificiel. « Farbenfabriken », à Elberfeld. — (Br. américain 687264, du 30 juillet 1998.)

Ce procédé consiste à saponifier par une lessive caustique le diacétyl indoxyle ayant probablement la composition suivante :

Az — CO. CH³

CH

C — O. CO. CH³

à oxyder, au besoin par l'oxygène de l'air, le produit saponifié, et enfin séparer par filtration l'indigo formé.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée noire. « Farbwerke » « anciennement » Meister, Lucius et Brunning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 675306, du 26 mars 1898.)

Cette matière colorante qui se présente sous la forme d'une poudre noire légèrement hygroscopique est facilement soluble dans l'eau, les sulfures alcalins, les alcalis caustiques, insoluble dans l'acide sulfurique concentré; elle teint directement le coton même à froid ce qui la distingue du « Noir Vidal » et résiste très bien à l'action de l'air, des acides et des alcalis.

On l'obtient en chauffant à haute température la dinitraniline 1.2.4. avec du soufre et des sulfures alcalins.

Procédé de préparation de matières colorantes vertes. Chemische Fabrik « anciennement » Sandoz, à Bâle. — (Br. américain 707378 du mois de mars 1899.)

Le dérivé monoazoïque résultant de la combinaison en solution acide d'une molécule de diazodichlorobenzène avec une molécule de 1.8 amidonaphtol 3.6 disulfonique est combiné en solution alcaline avec une molécule d'une paradiamine tétrazoïque. Le produit obtenu est traité en solution également alcaline par une molécule d'un composé phénolique de la série du benzène.

L'introduction de cette molécule phénolique ou oxyphénolique peut s'effectuer au préalable dans la paradiamine avant sa copulation avec l'acide disulfonique.

Les matières colorantes de cette série se dissolvent en vert dans l'alcool méthylique et l'alcool ordinaire, en violet foncé dans l'acide sulfurique concentré. En solution alcaline et sous l'action de la poudre de zinc elles régénèrent la dichloraniline. Elles teignent en vert le coton non mordancé.

Matière colorante bleue. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 696622 du 16 novembre 1898.)

On traite par l'acide sulfurique la leucobase obtenue dans la préparation du bleu de naphtazarine déjà décrit. Cette matière colorante se dissout en bleu dans l'eau, en jaune dans l'acide sulfurique concentré et en rouge Magenta dans le même acide dilué chaud.

Procédé de préparation de composés iodés des amines secondaires et de la phtaléine du phénol. A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américains 26 et 29 octobre 1894, n°s 527113 et 570188.)

Pour la description voir les brevets allemands *Moniteur scientifique* 1895, p. 202 et 203.

Procédé de préparation d'une matière colorante teignant la laine en bleu-noir. Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 712305 du 8 avril 1899.)

On combine à une molécule d'α-naphtylamine le diazo dérivé de l'acide p-amidophényl β-naphtylamine sulfonique ayant pour formule :

SO³H

AzH² — AzH —

L'amidoazo dérivé obtenu est rediazoté, puis combiné à un acide mononaphtolsulfonique, par exemple l'acide β_1-naphtol β_3-monosulfonique.

Le sel de sodium de la matière colorante formée se présente sous la forme d'une poudre brunâtre facilement soluble dans l'eau en bleu, presque entièrement insoluble dans l'alcool, soluble en bleu-violet dans l'acide sulfurique concentré ; de cette dernière solution l'eau glacée précipite un corps noir. L'addition d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse en précipite l'acide colorant sous forme de flocons bleu-noir dont la formule est :

AzH — Az = Az — — Az = Az — SO³H OH

Procédé de préparation d'une matière colorante rouge. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain du 28 décembre 1897.)

Le produit de la condensation de 2 molécules de benzylmétamidophénol avec 1 molécule de benzaldéhyde est chauffé à 130° C. avec de l'acide sulfurique concentré. Il y a déshydratation, sulfonation et oxydation partielle; cette dernière est achevée en chauffant légèrement le produit avec du chlorure de fer.

La matière colorante se présente sous la forme d'une poudre facilement soluble dans l'eau en rouge pourpre légèrement fluorescent, insoluble dans l'éther et le benzène, à peine soluble dans l'alcool.

L'acide sulfurique la dissout en brun jaune, elle teint la laine et la soie en rouge solide à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Procédé de préparation d'une matière colorante teignant la laine en jaune. K. Œhler, Anilin und anilin Farben Fabrik, à Offenbach s/M. — (Br. américain 706125 du 20 février 1899.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de l'acide diazosulfanilique avec l'acide paranitrophénylpyrazolone carboxylique. Elle se présente sous la forme d'une poudre orangée facilement soluble dans l'eau en jaune, dont l'intensité augmente par addition d'alcalis et diminue par addition d'acides minéraux. L'alcool à 90 % la dissout en jaune. Traitée par l'acide sulfurique elle fournit une solution jaune-brun où une petite addition d'eau produit un précipité jaune qui se dissout dans une plus grande quantité. Elle teint la laine en jaune vert très solide.

Procédé de préparation de rouge d'indigo. Rudolf Knietsch et Paul Seidel, à Ludwigshafen. — (Br. américain du 16 novembre 1898.)

Le phénylglycocolle est fondu en présence d'air ou d'oyygène avec un alcali caustique de façon à produire un corps isatinique que l'on combine alors à l'indoxyle.

Procédé de préparation d'une nouvelle rhodamine. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain n° 663733 du 27 décembre 1897.)

On obtient une rhodamine tétralcoylée symétrique, en faisant réagir 1 molécule de chloral sur 2 molécules ou plus d'un métaamidophénol dialcoylé. Le mélange des deux corps est chauffé lentement de 40 à 70°C.

La leucobase ainsi obtenue fournit par oxydation une matière colorante bleue qui peut être transformée en la rhodamine correspondante.

Cette dernière est soluble dans l'eau et dans l'alcool en rouge-bleuâtre légèrement fluorescent, virant au violet par une petite addition d'acide chlorhydrique et au rouge orange lorsqu'un grand excès de ce réactif est ajouté. L'acide sulfurique donne une solution rouge orangé qui passe au violet par addition d'eau. La laine est teinte par cette matière colorante en bleu-rouge et le coton mordancé au tannin en violet-rouge.

Procédé de préparation d'une matière colorante verte trisazoïque. John R. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. américain du 27 mars 1899, n° 710693).

On revendique dans ce brevet le procédé général qui consiste à combiner la matière colorante azoïque résultant de la condensation de l'acide α_1 α_4 amidonaphtol β_2 β_3 disulfoconjugué et de la diazoorthochloroparanitraniline avec une molécule d'un corps tétrazoïque et une molécule d'un corps à fonction phénolique.

En employant le tétrazodiphényle et l'acide salicylique, on obtient une poudre vert sombre soluble dans l'eau en vert, en bleu dans l'acide sulfurique, à peine soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène, teignant en vert le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une matière colorante acide verte de la série du diphénylnaphtyl-méthane. Meister, Lucius et Brünning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 694584 du 26 octobre 1898.)

Ce procédé consiste à oxyder les acides leucopolysulfoniques résultant du traitement par l'acide sulfurique fumant des diamidodiphénylnaphtylméthanes tétralcoylés ou de leurs dérivés monosulfoniques. Les matières colorantes obtenues sont des poudres rouge-cuivre difficilement solubles dans l'alcool, elles ne sont pas précipitées par le sel de leur solution aqueuse et teignent la soie et la laine en teintes vertes solides au lavage et à la lumière.

Procédé de préparation de mercure colloïdal soluble dans l'eau. Chemische Fabrik von Heyden. — (Br. américain 685477 du 9 juillet 1898.)

Les sels de mercure solubles dans l'eau sont convertis en mercure métallique colloïdal lorsqu'on les traite par les sels de protoxyde d'étain. Ce mercure se présente sous la forme de morceaux noirs à reflets métalliques se dissolvant dans l'eau en donnant une solution de couleur sombre fortement fluorescente sous les rayons incidents.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

FILATURE

Procédé pour la fabrication des tissus de coton nitré à l'aide de fils nitrés, par Société dite : Rheinische Weitz Sprengstoff Actiengesellschaft, rep. par Picard. — (Br. 278503. — 29 septembre 1898. — 23 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer les fils de coton dans un mélange nitrosulfurique déterminé correspondant au degré de nitration voulu et à filer à l'état humide.

Perfectionnement dans le traitement des fibres de coton et autres fibres, par Lœwe, chimiste à Heaton Moor, Comté de Lancaster (Angleterre), rep. par Tailfer. — (Br. 279241. — 27 juin 1898. — 13 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Le procédé se rapporte à un traitement de fibres, particulièrement de fibres de coton ou autres d'origine végétale, avant de les filer ou de leur faire subir toute autre mise en œuvre, dans le but de leur donner un lustre ou un brillant semblable à celui de la soie et une plus grande affinité pour la teinture.

Description. — On dispose les fibres sous forme de rubans parallèles, à un état de dissociation obtenu par le cordage ou tout autre moyen, puis on les traite avec un agent de mercerisation à un degré de concentration et de température convenable, en donnant une tension qui s'exerce sur chaque fibre séparément, et obtenue en faisant passer les fibres dans une série de cylindres suffisamment rapprochés pour pincer, à la fois, chaque extrémité d'une même fibre ; on transforme ensuite en fils les fibres ainsi traitées.

Procédé de traitement de la soie et des déchets de soie en vue de leur transformation en fibres textiles, par Société Lorthiois, frères, rep. par Chassevent. — (Br. 279675. — 11 juillet 1898. — 25 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de la soie complètement à sec, sans dégommage, par un gaz quelconque, permettant ensuite de la travailler telle qu'elle est. Ce procédé consiste à exposer la soie ou ses résidus pendant un certain temps à une atmosphère très sèche, que l'on obtient au moyen de tuyaux de vapeur ou autre genre de chauffage en évitant complètement l'accès de l'air extérieur.

Procédé permettant de donner aux fils et tissus de laine et de coton l'aspect et le toucher de la soie, par Graissot, rep. par Chassevent. — (Br. 280140. — 28 juillet 1898. — 12 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à plonger les fils ou tissus de laine et de coton à traiter dans un bain contenant une dissolution de soie composée de chrysalides de cocons blancs, de préférence pulvérisées, ou de cocons percés, de déchets de bourre de soie grège, écrue et de déchets de moulinage.

Description. — Verser dans un vase en grès de la soude caustique liquide à 36°B., puis introduire les matières indiquées ci-dessus, dans la proportion de 3 % du poids de la soude employée. On agite bien plusieurs fois avec un bâton, puis on laisse digérer quatre à cinq jours, jusqu'à ce que la dissolution soit épaisse. On prend alors une quantité déterminée de cette solution, on la ramène à 10° avec de l'eau distillée, ou à 3 ou 5° si l'on opère à chaud. On plonge le tissu en flotte pendant 10 minutes, puis on répète l'opération une ou deux fois et on passe en bain d'acide sulfurique ou acétique à 3 ou 5°B., on essore et l'on sèche à l'air libre ou à une faible température. Ce procédé s'applique aux tissus soie et coton, soie et laine, ou tout coton. Pour les tissus soie et laine ou laine, on passe 10 minutes dans un bain de 2 parties de bisulfite à 10°B. et de carbonate de sodium à 5°B., 1 partie.

Procédé de rouissage manufacturier et de dégommage de toutes fibres textiles végétales, par Bouret, Long, Verbièse, rep. par Blétry. — (Br. 280407. — 8 août 1898. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un débouillissage en bain alcalin faible de carbonate de sodium, par exemple, puis en un dégommage proprement dit obtenu par l'action de l'acide carbonique obtenu d'une manière quelconque, enfin en un passage en bain de glycérine étendue.

Description. — 1° *Débouillissage.* Faire un bain avec 5 kilogrammes de carbonate de sodium par mètre cube, cette proportion est variable; 2° *Dégommage.* On peut produire l'acide carbonique avec 1 kilogramme de bicarbonate sodique par mètre cube, on maintient l'ébullition pendant 2 heures; 3° *Bain de glycérine* tiède préparé avec 1 kilogramme de glycérine par mètre cube, puis on essore et filtre.

Procédé de traitement des plantes textiles, par Bouillant, rep. par Chassevent. — (Br. 281759. — 29 septembre 1898. — 29 décembre 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la plante à une solution saturée de sel pour fondre les résines que l'on sépare.

Description. — Mettre la matière dans un bain saturé de sel, puis chauffer à 105°-110°C. Les substances résineuses fondent et montent à la surface, on les écume, puis on lave à l'eau chaude et ensuite en bain de savon à 10 %, enfin en eau acidulée à 1 % d'acide sulfurique, puis on égoutte et blanchit à l'hypochlorite à froid.

TEINTURE. — APPRET ET IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé pour produire sur la fibre des nuances bleu foncé solides à l'aide du noir immédiat, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 278744. — 9 juin 1898. — 29 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le peroxyde d'hydrogène les teintes obtenues avec le noir immédiat (Br. 271909, du 4 novembre 1897.)

Description. — *Exemple :* Pour teindre 20 kilogrammes de coton à la température de 80°C. dans 400 litres d'eau contenant 1 kilogramme de noir immédiat V extra, on met 0,8 kil. de sulfure de sodium et de 12 kilogrammes de chlorure de sodium. On laisse le coton dans ce bain pendant 1 heure, on le sort, on le rince et on passe sur un second bain contenant 200 grammes de peroxyde d'hydrogène, ainsi qu'un peu d'ammoniaque libre. Après avoir traité le coton par ce bain pendant une demi-heure à 80°C. la réaction est terminée.

Procédé pour production de doubles teintes et d'effets de crépon sur tissus de laine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 279381. — 1er juillet 1898 — 18 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tisser de la laine chlorée d'avance, qui a beaucoup plus d'affinité pour les couleurs, avec la laine non chlorée, qui en absorbe moins.

Description. — On chlore, par exemple, énergiquement de la laine en bourre, en flotte, en bobine, en rubans de corde, et on tisse avec de la laine lavée dans les conditions normales On teint ensuite le tissu avec des colorants acides ou avec des couleurs diamines ; ces dernières contribuent surtout à augmenter l'effet, car elles ne colorent que très peu la laine non chlorée, tandis que la laine chlorée se teint en nuances foncées et intenses. Pour des articles foulés il est plus avantageux, afin de faire ressortir davantage le contraste des couleurs, de fouler en bain acide au lieu de fouler en bain alcalin. Quant aux effets de crépon, if importe peu que le foulon soit alcalin ou acide. En faisant des tissus mixtes soie, laine et coton, on peut multiplier les applications.

Procédé pour la production de teintes solides sur la fibre de laine en partant de matières colorantes monoazoïques dérivées de l'acide picramique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280329. — 4 août 1898. — 18 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Production de teintes solides sur fibres de laine consistant à teindre la fibre sur bain acide avec les colorants monoazoïques obtenus par l'action de l'acide picramique diazoté sur les acides sulfoconjugués de la naphtylamine, du naphtol, dioxy et amido-oxynaphtaline, et à traiter ensuite les teintes ainsi obtenues dans le même ou dans un autre bain avec des chromates, bichromates, de l'acide chromique, ou des sels d'oxyde de chrome.

Procédé d'application des colorants azoïques et de leur fixation sur fibres en teinture et en impression, par Société française de couleurs d'aniline, de Pantin, précédemment Ruch et Cie, et Dr Nuth, chimiste à Gagny. — (Br. 281514. — 12 septembre 1898. — 21 décembre 1898.)

Objet du brevet. — D'après le brevet 277313, on développe des couleurs solides en teignant ou plaquant les fibres avec des couleurs azoïques primaires dérivées de la résorcine, puis en passant la fibre teinte ou plaquée dans un bain d'un diazo quelconque. On peut encore produire des couleurs solides sur la fibre avec des azoïques dérivés d'autres corps phénoliques que la résorcine, parmi lesquels on peut signaler le phénol, le crésol, l'acide résorcylique, l'α-naphtol, l'amido, la dioxynaphtaline, etc., leurs sulfos et leurs carboxyles dérivés, d'une manière générale tout corps hydroxylé capable de se combiner avec au moins 2 molécules d'un dérivé diazoïque se prêtant à la préparation de couleurs azoïques se développant sur fibres avec des corps diazoïques. L'emploi de ces colorants azoïques est différent, suivant qu'ils ont ou n'ont pas d'affinité pour la fibre. Dans le premier cas, on teint la fibre d'après les procédés connus, puis on rince et on entre dans une solution d'un corps diazoïque, de préférence non sulfoné; cette solution est, au besoin, rendue alcaline par addition d'un alcali. Au lieu de prendre la solution diazoïque alcaline, on peut aussi imbiber la fibre avec une solution alcaline pour entrer dans un bain diazoïque. Les couleurs ainsi obtenues sont d'une bonne solidité au lavage ou à la lumière. Les couleurs n'ayant pas d'affinité pour la fibre sont, si besoin, dissoutes dans la soude caustique. On plaque la fibre avec cette solution, puis on tord, on sèche, on entre dans le bain de diazo, et on lave à froid. On obtient des nuances relativement très foncées et solides.

Description. — *Exemple :* 15 grammes de colorant benzène azophénol sont dissous dans 15 grammes de soude à 40°B. et 500 centimètres cubes d'eau bouillante, on plaque les écheveaux de coton (de coton mercerisé de préférence) avec la solution colorante, puis on lave et on tire dans une solution de diazo de paranitraniline, 10 grammes dans 1000 centimètres cubes. On rince à fond après développement. Couleur développée brun jaunâtre avec le diazo d'α-naphtylamine brun rougeâtre, avec β-diazonaphtaline brun rougeâtre également, etc., etc.

Nouveau procédé de teinture des tissus, par Dommer, 12, rue Poisson (Paris). — (Br. 281659. — 26 septembre 1898. — 27 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Imprégner les tissus avec du ferricyanure ou du nitro-ferricyanure de potassium, exposer à la lumière pour mordancer au fer les tissus à teindre.

BOISSONS

Procédé pour éliminer le bicarbonate de protoxyde de fer des eaux minérales naturelles sans en modifier les autres éléments ni la teneur en acide carbonique, par Nusch, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 279743. — 13 juillet 1898. — 26 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'eau en vase clos à l'action de l'oxygène pour précipiter le sel de fer.

VIN. — ALCOOL. — ÉTHER

Alcool solidifié, par Société Vereinigte Chemische Fabriken Julius Norden et Cie, rep. par Société internationale des inventions modernes. — (Br. 278183. — 13 juin 1898. — 30 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner l'alcool de 18 % de savon et de 2 % de laque.

Perfectionnement apporté à la fabrication de l'alcool éthylique, par Goudert Junior, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280433. — 9 août 1898. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'acétylène en éthylène par l'action d'un sel qui l'absorbe et le transforme en éthylène, par exemple du sulfate double de chrome et d'ammonium ; on opère à 40°C.

Description. — On prend 11,216 kil. du sel pour transformer 400 kilogrammes d'acétylène en 430 kilogrammes d'éthylène.

SUCRE

Procédé de fabrication du sucre par l'acide fluorhydrique, par Molinsky, rep. par Casalonga. — (Br. 278868. — 14 juin 1898. — 4 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation du sucre (glucose) par l'action sur l'amidon de l'acide fluorhydrique en solution à 1 partie pour 20 parties d'eau.

Description. — On prend un demi à 1 kilogramme de la solution d'acide fluorhydrique, de manière que, pour traiter 100 kilogrammes d'amidon, il suffit d'ajouter 0,500 d'acide chlorhydrique à 50 %, tandis qu'il faut un 1 kilogramme d'acide à 20 %. La moitié de l'acide est versée dans l'amidon dissous dans l'eau. L'autre moitié est versée dans un appareil à transformation. Dès que le liquide entre en ébullition, on laisse écouler l'amidon dans l'appareil d'une manière régulière, de manière à maintenir la masse en ébullition. Quand tout l'amidon est versé, on élève la pression d'une atmosphère, par exemple, et on maintient l'ébullition et la pression jusqu'à transformation complète de l'amidon en 1 à 2 heures. La réaction est terminée quand l'iode ne colore plus la liqueur.

Méthode industrielle de préparation et d'utilisation de diastases aseptiques en vue notamment de la fermentation du maltose, du glucose et des peptones, par Collette et Boidin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280085. — 26 juillet 1898. — 10 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un extrait de malt à la manière ordinaire, puis à l'additionner d'une solution alcoolique à volumes égaux d'essence de térébenthine et d'alcool, enfin à l'ajouter à l'amidon pour le transformer en maltose à la température de 45°C. Employer une quantité d'extrait égale à 3 ou 5 % au plus de la quantité d'amidon. Pour débarrasser la solution de maltose de l'essence, on la fait barboter dans une petite quantité d'huile végétale stérilisée qui retient l'essence. Si, au lieu de maltose, on veut obtenir du glucose, on transforme le maltose en glucose en traitant la solution de maltose par une solution de glucose aseptique. On obtient cette solution en faisant macérer 24 heures à 0° environ de la levure pressée du commerce. On épuise à l'eau et on filtre ensuite sur filtre ordinaire ou sur terre poreuse qui ne retient pas la sucrase. On peut ne pas filtrer, mais traiter la macération de levure par une petite quantité d'essence alcoolique et en faisant réagir la solution de sucrase sur l'amidon saccharifié à 40°C. En employant le même procédé, on arrive à préparer avec les résidus d'amidonneries, qui contiennent beaucoup de caséine, des solutions de pepsine ou de trypsine.

Obtention de l'orthosulfamide benzoïque et ses sels en solution très concentrée pouvant en faciliter l'emploi aux industriels susceptibles de s'en servir, par Porchère, rep. par Bourcard, à Lyon. — (Br. 280211. — 2 août 1898. — 15 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Dissolution de saccharine dans 3 parties de glycérine.

Nouveau procédé d'épuration des jus, sirops de betteraves, de cannes à sucre, de sorgho, sirops de raffinerie, par Baudry, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 280215. — 1er août 1898. — 15 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° Dans le traitement préparatoire des jus bruts par une base alcalino-terreuse employée à haute et à basse température ; 2° dans le traitement complémentaire de ces jus et de tous les jus sucrés, en général, par l'électrolyse exécutée en présence d'une base alcalino-terreuse ou en présence de l'acide sulfureux. — *Traitement* A. Le jus de diffusion, à sa sortie des bacs mesureurs, est additionné d'une quantité de chaux pouvant varier entre 0,4 % et 0,6 % et carbonaté dans une chaudière continue jusqu'à 2 % environ d'alcalinité, puis est envoyé aux bacs décantateurs. Tous les jus clairs sont réunis ensemble et sont chauffés à la température voulue pour la défécation. — *Traitement* B. Le jus de diffusion, à sa sortie de bacs mesureurs, est additionné de 0,25 % de chaux, puis chauffé jusqu'à formation du dépôt dû à la défécation ; 3° électrodialyse en milieu alcalin.

Description. — Le jus est dans le compartiment positif d'un bac électrodialyseur divisé en deux parties inégales par une cloison perméable formée, soit de parchemin, soit d'un mélange de charbon et bioxyde de manganèse ou de tout autre mélange approprié à cet effet. Le compartiment à jus possède un volume supérieur à celui à eau sans que les surfaces des électrodes soient différentes. Ces électrodes sont formées d'un disque métallique (Pb, Zn, Al, Fe, etc.), monté sur un arbre recevant un lent mouvement de rotation ; elles plongent à demi dans le liquide. Le jus, à sa sortie du bain électrodialyseur, est additionné, soit de 0,25 % de chaux, s'il a subi le traitement A, soi de 0,6 à 0,8, s'il a subi le traitement B. On le saturera ensuite dans une chaudière où il sera méthodiquement saturé d'une façon continue jusqu'à 0,1 % d'alcalinité environ. On filtre et sature de nouveau par l'acide carbonique jusqu'à précipitation de la chaux alcaline. On filtre, on évapore. Si on électrodialyse en liqueur acide, on traite par l'acide sulfureux jusqu'à réaction acide. On met le jus dans le compartiment négatif de l'appareil dont les cathodes sont en zinc. La liqueur est ensuite réchauffée à 80°, filtrée et électrodialysée

en compartiment positif dans un autre bac électrodialyseur. On filtre et évapore. Le procédé s'applique en sucrerie de canne, en raffinerie; dans ce dernier cas, le sirop de refonte du sucre brut marquant 35 à 36°B. est additionné de saccharate de chaux préparé à froid, puis on filtre, on électrodialyse en compartiment positif jusqu'à précipitation de la chaux, on filtre, puis alcalinise par le carbonate de sodium, on sulfite à 35° jusqu'à réaction acide, puis on électrodialyse en compartiment négatif. On filtre, chauffe à 75-80°, puis on électrodialyse en compartiment positif, filtre et cuit. La seconde dialyse en compartiment positif a lieu avec des anodes insolubles.

Procédé pour précipiter le sucre des solutions de sucre aqueuses impures, par Steffen, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 280115. — 4 août 1898. — 17 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de précipiter le sucre des solutions de sucre aqueuses impures par l'application de quantités minimes de chaux consistant à entretenir, dans un récipient fermé, au moyen de ventilateurs ou d'un autre dispositif convenable, un courant d'air auquel on mélange de la poudre de chaux en quantités déterminées en circulation constante, tandis que la solution de sucre est refoulée à une grande vitesse au moyen d'une pompe ou d'une autre disposition appropriée, à travers des sortes de buses qui permettent de donner au liquide la forme de jets ou de nappes, et forcée de rentrer dans le récipient fermé. Cette opération est répétée avec la même quantité de solution de sucre jusqu'à ce que tout le sucre se trouve précipité sous forme de saccharate calcaire.

Procédé d'épuration et de décoloration des liquides, particulièrement applicable dans les sucreries, raffineries, glucoseries, distilleries, etc., par Pessé, à Margen Barœul (Nord). — (Br. 280448. — 11 août 1898. — 21 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de charbon animal, de bois, de Kieselguhr, qui multiplie les effets sans revivification intermédiaire, puis à fixer les impuretés sur la matière épurante par la vapeur non surchauffée ou tout autre moyen de chauffage modéré de façon à rendre à cette matière une partie de son pouvoir épurant sans la revivifier.

Procédé d'épuration des jus, sirops de sucrerie et de raffinerie par électrolyse de ces liquides sulfités, par Horsin-Déon, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 281657. — 17 août 1898. — 28 novembre 1898.)

Objet du brevet. — 1° Emploi d'un électrolyseur divisé en compartiments successifs séparés par des cloisons dialytiques quelconques. Les cathodes plongent dans le liquide sucré sulfité, les anodes dans de l'eau ou un liquide alcalin et particulièrement alcalinisé par de la baryte, de la strontiane ou de la chaux; 2° cathode en étain ou en substance conductrice inaltérable; 3° alcalinisation préalable du liquide sucré par un alcalin terreux, pour mettre les alcalis naturels en liberté; 4° l'appareil peut marcher avec courant continu ou alternatif avec sulfitisation séparée ou effectuée à l'intérieur de l'appareil.

Procédé de décoloration des sirops, mélasses et jus sucrés, par Boot, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 280717. — 26 avril 1898. — 29 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les jus de zinc et d'acide sulfureux, puis à précipiter le zinc par le ferrocyanure de potassium.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de fabrication de produits alimentaires renfermant du chlore ou autre halogène en combinaison organique stable, par Raison commerciale pharmaceutische institut Ludwig William Gans, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 278741. — 9 juin 1898. — 29 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la neutralisation intermédiaire ou continue des hydracides qui prennent naissance dans l'halogénation des albuminoïdes, en faisant réagir l'halogène naissant par l'emploi d'un courant électrique et en neutralisant au fur et à mesure l'acide par un alcali.

Description. — Pour obtenir le produit iodé, par exemple, on chauffe à 50°C., puis on ajoute de l'iode jusqu'à réaction acide, on ajoute l'alcali et on recommence l'addition d'iode. On soumet le produit, quand il n'absorbe plus d'iode, à une cuisson en présence d'alcali caustique, on obtient ainsi un produit contenant 15 à 16 % d'iode. Pour employer l'électricité, on dissout ensemble 100 grammes d'albumine d'œuf et 20 grammes d'acide fluorhydrique et on fait passer un courant électrique de 20 ampères. Les électrodes peuvent avoir 3 à 5 centimètres carrés. La résistance intérieure est si grande qu'on n'a qu'un courant actif de 2 ampères. Après 24 heures, on arrête le passage du courant, on obtient une albumine fluorée contenant 1 % de fluor.

Procédé de fabrication de pain de viande, par Lischner, rep. par Casalonga. — (Br. 278869. — 4 juin 1898. — 4 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la pâte de pain sans levure de la viande desséchée et défibrée, et à cuire la masse après lui avoir donné la forme voulue.

Procédé de conservation des substances alimentaires par l'eau oxygénée et l'ozone, par Renard, rue de la Corderie, à Rouen (Seine-Inférieure). — (Br. 278937. — 20 juin 1898. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Aucune indication technique.

Procédé de production de matières albuminoïdes solubles, par Société dite Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 279037. — 20 juin 1898. — 7 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement à une température élevée des matières albuminoïdes, en partant de la viande, par des alcalis faibles, tels que la magnésie.

Description. — *Exemple :* Viande privée de graisse et de gélatine, 2,50 kil.; eau, 50 litres; carbonate basique de magnésie, 0,250 kil. sont chauffés en vase clos, muni d'un agitateur, à une température de 130-140°C., pendant 10 à 12 heures. On filtre, neutralise l'alcali et évapore le liquide.

Conservation du bois par le formol, par PENIÈRES, à Toulouse. — (Br. 279052. — 24 juin 1898. — 7 octobre 1898.)
Objet du brevet. — Aucune indication pratique.

Préparation de compositions alcalines d'albuminoïdes dans un état de pureté permettant de les employer pour l'alimentation, par DÖLLNER, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 279628. — 9 juillet 1898. — 25 octobre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières albuminoïdes par des bicarbonates.
Description. — Pour obtenir de tels produits avec de la caséine, on la précipite, la lave et la turbine, puis on en prend 100 parties, on les mélange avec 3 à 4 parties de bicarbonate de sodium ou de potassium, on agite vivement, de manière à produire une pâte homogène, on l'étend en tablettes plates et on la sèche sous cette forme avec ou sans l'aide de la chaleur ou d'une atmosphère contenant de l'acide carbonique.
Avec de la chair de poisson, on opère de la façon suivante : On chauffe avec une lessive alcaline très diluée, ou avec AzH^3 ; après quelques heures de digestion, la matière désagrégée est séparée du liquide, on ajoute de l'acide, on lave à l'eau froide le précipité obtenu. On le lessive et on le traite par du bicarbonate à une température pouvant aller jusqu'à 100°C. avec précaution.

Perfectionnement dans le traitement du bois dans le but de le rendre ininflammable, de le conserver et de le colorer, par SIMPSON, lieutenant de la marine britannique, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 279023. — 18 juin 1898. — 6 octobre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois à l'action du vide afin de le priver d'air et d'humidité ; et, pendant qu'il est dans cet état, à le soumettre à une solution contenant les agents de coloration ou de conservation.

Procédé pour la conservation du lait traité à l'état naturel, par SOCIÉTÉ RAOUL D'AMBRIÈRES, rep. par GUDMANN. — (Br. 280470. — 10 août 1898. — 22 novembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le lait refroidi à 15° à l'action de gaz antiseptiques, tels qu'un mélange d'oxygène et d'ozone mêlés dans la proportion de 92 °/₀ d'oxygène et 8 °/₀ d'ozone.

Nouveau procédé de transformation des levures en matière alimentaire, par DENŒGER, chimiste, 3, place Liedts, à Bruxelles (Belgique). — (Br. 281562. — 22 septembre 1898. — 23 décembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à injecter sous pression variable, 2 à 3 atmosphères, de la vapeur sur de la levure.

ENGRAIS. — EXPLOITATION AGRICOLE. — AMENDEMENTS

Nouveau procédé de fabrication de superphosphates, par BENKER, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 278714. — 8 juin 1898. — 29 septembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les phosphates à une température comprise entre 20 et 40°C. par un acide sulfurique supérieur à 53°B., soit 57°. Le produit obtenu est sec d'emblée et peut être broyé de suite. On peut hâter la prise en ajoutant 5 à 10 °/₀ du poids de l'acide sulfurique de superphosphate déjà fabriqué.

Procédé de fabrication d'engrais avec les eaux contenant des sulfites, par KNÖSEL, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 278806. — 13 juin 1898. — 30 septembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à concentrer les eaux sulfitées de la préparation de la cellulose et à y ajouter de la chaux ou du phosphate.

Engrais composé de matières naturelles et chimiques, par LAVAL, boulevard Pereire, 30, Paris. — (Br. 279269. — 28 juin 1898. — 14 octobre 1898.)
Objet du brevet. — Engrais composé de matières fécales, de tourbe, de superphosphates et d'humus.
Description. — On mélange ensemble : Matières fécales solides et liquides 60 °/₀. Tourbe 10. Superphosphates 15 ; Gypse 5, Humus 10.

CORPS GRAS. — PARFUMERIE. — BOUGIE

Procédé d'extraction du parfum réel des fleurs, feuilles, racines, par GARNIER, rep. par CASALONGA. — (Br. 278755. — 10 juin 1898. — 29 septembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fleurs ou racines par de l'eau contenant un carbonate, un alcool, un éther émulsionné et à laisser macérer un temps plus ou moins long, puis à distiller à basse pression et à basse température.

Perfectionnement dans la fabrication de la margarine et autres émulsions, par MICHAELIS, à Berlin. — (Br. 278796. — 12 juin 1898. — 30 septembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à produire une émulsion de corps gras en mélangeant à ces corps une solution aqueuse convenable d'émulsine.
Description. — 10 parties en poids d'eau froide, 1 partie d'amandes broyées ; on mélange 50 parties en poids de cette liqueur avec 100 parties en poids de matière oléagineuse.

Nouveau corps dénommé « pseudoionone » et ses diverses transformations, applications industrielles, notamment à la parfumerie. Cert. d'add. au brevet du 27 avril 1893, par TIEMANN. — (Br. 229683. — 8 juin 1898. — 30 septembre 1898.)
Objet du brevet. — Dédoublement de l'acide ionone carbonique en ionone, consistante à chauffer cet acide avec un métal alcalin.

Perfectionnements apportés dans le traitement des huiles et des essences en général dites siccatives, par De la Roche, rep. par Chassevent. — (Br. 279818. — 16 juillet 1898. — 29 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Addition de carbure de calcium à l'huile ou à l'essence. Ainsi pour l'huile de lin on en ajoute 10 °/₀ ; on laisse reposer, on presse et on obtient une matière sèche et incolore. Il suffit de la faire bouillir avec 3 à 5 °/₀ d'oxyde de plomb ou de manganèse pour la rendre siccative.

Perfectionnements aux traitements des lessives savonneuses de graisse de laine, distillées ou autres produits analogues, par Compagnie Lanosoap, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 280782. — 23 août 1898. — 30 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Saponification des graisses de laine, puis séparation du savon et de la matière non saponifiée au moyen d'agents de dissolution tels que l'alcool, le benzène, le pétrole, etc.

Description.— On saponifie 100 livres de graisse de laine avec 18 livres de soude caustique à 1,250. La quantité de soude nécessaire doit être environ de 50 °/₀ de la quantité exigée pour la saponification complète ; on fait bouillir, puis on précipite par le sel marin (14 livres pour 100 livres de graisse). On additionne de trois fois le volume primitif d'alcool méthylique à 0,950, additionné de pétrole : la liqueur est séparée du précipité surnageant. On sépare les graisses non saponifiées des alcools après traitement à l'alcool et au benzène ; ce dernier ne dissout que la matière grasse et non le savon. Le procédé est applicable à la graisse obtenue par distillation de laine ou autres matières huileuses par la vapeur d'eau surchauffée.

Désinfection des corps gras d'origine végétale ou animale, par Naudin, rep. par Fayollet. — (Br. 281030 — 1ᵉʳ septembre 1898. — 8 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1°) à soumettre à une température de 100° à 175°C. les corps gras ; 2°) à détruire les corps réducteurs par lavage des corps gras au moyen de l'eau ou de la vapeur d'eau oxygénée à haute température, soit seule, soit mélangée avec de l'eau ou de la vapeur d'eau ordinaire à l'effet de graduer l'action oxydante. Enlèvement par transport mécanique des produits essentiels ou oxydés par injection d'eau dans le corps chauffé à une température telle que l'eau soit brusquement transformée en vapeur.

Extraction et synthèse du principe odorant du jasmin et de ses homologues, par Verley, rep. par Josse. — (Br. 281297. — 10 septembre 1898. — 15 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Préparation d'acétals glycoliques par l'action des aldéhydes sur les glycols. Le Jasmal est l'acétal éthylique dérivé du phénylglycol. L'acétal méthylique du phénylglycol s'obtient de la façon suivante.

Description. — On chauffe au bain marie 50 grammes de phénylglycol, 200 parties d'eau, 125 parties d'acide sulfurique, 100 parties d'aldéhyde formique. On rectifie dans le vide. Point d'ébullition 101°C. sous 12 millimètres de pression et 218° sous la pression ordinaire. $D_0 = 1,334$. L'acétal éthylidénique se prépare de même : 50 grammes de phénylglycol. 360 grammes d'eau 100 d'acide sulfurique, 40 d'aldéhyde. Il se forme immédiatement une huile ; on termine la réaction en chauffant quelques minutes au bain-marie. On distille dans le vide. Point d'ébullition 103°C. sous 12 millimètres et 222° sous pression ordinaire. $D_0 = 1,065$.

Nouveau produit de graissage, par Prugnières, rep. par Faugé. — (Br. 281388. — 14 septembre 1898. — 19 décembre 1898.)

Objet du brevet.— Produit obtenu par saturation incomplète, au moyen d'un alcali, d'une huile suroxydée.

ESSENCES.— RESINES.— VERNIS.— CAOUTCHOUC.— HYDROCARBURES

Régénération et purification du caoutchouc et application de ce procédé à l'ébonite, la gutta, les gommes-résines, huiles siccatives, essences, etc., par De Laqueuille, au Mas de Laval (Gard). —(Br. 278836. — 16 juin 1898. — 3 octobre 1898.)

Objet du brevet.— Procédé ayant pour but la régénération, l'amélioration et la purification du caoutchouc au moyen de l'hydrogène naissant. La pulvérisation de déchets de caoutchouc peut être effectuée en les gonflant préalablement avec de la benzine, par exemple, et le traitement de cette poudre par les alcalis caustiques permet de recourir à l'action dissolvante du toluène, de la térébenthine et de l'huile de résine, etc. Il reste encore après ce traitement 2 à 3 °/₀ de soufre que l'on enlève en soumettant à l'électrolyse ; puis, au lieu de distiller la solution de caoutchouc, on en précipite cette matière par refroidissement de quelques degrés au-dessous de 0°. On peut encore soumettre le caoutchouc en poudre à l'action de l'ozone, puis de l'électrolyse ; enfin on peut améliorer les caoutchoucs naturels ou désulfurés, en dissolvant les résines et hydrocarbures nuisibles dans un agent tel que l'acétone convenablement étendue.

Procédé pour obtenir un liquide dénommé naphte du pétrole du Caucase traité par l'acide sulfurique et l'eau, par Jarocki, rep. par Fayollet. — (Br. 279089. — 22 juin 1898. — 8 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le pétrole en question à l'action d'une lessive alcaline. On remplit aux 3/4 un récipient muni d'un agitateur à palettes, puis on fait arriver par petits filets la lessive alcaline. Cette lessive contient pour 100 parties d'eau 1 à 2 parties de soude et 10 à 20 parties de carbonate sodique ; on ajoute pour 100 parties de pétrole 3 parties de lessive. On emploie la lessive contenant 1 de soude et 10 de carbonate si le naphte doit servir à l'éclairage et au chauffage. On emploie la lessive à 2 de soude et 20 de carbonate pour le cas où le pétrole doit servir à des applications techniques, comme équivalent de la térébenthine.

Procédé d'épuration de la benzine, par Hasselbach à Erlangen (Allemagne) rep. par Matray. — (Br. 279338. — 30 juin 1898. — 17 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'épurer la benzine ordinaire et celle qui a servi au nettoyage en la traitant par l'acide sulfurique, puis par une solution de : 492 d'alun, 280 d'acétate de plomb, 104 de sel de magnésie, 124 de sulfate de soude et 40 litres d'eau.

Procédé d'extraction du caoutchouc des plantes de la famille des musacées, par Zurcher, rep. par Assi et Genès. — (Br. 279534. — 6 juillet 1898. — 21 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire le suc des bananiers, etc., que l'on fait déposer. Le fruit est ouvert à ses deux extrémités et, après que la majeure partie du suc s'est écoulée librement, on extrait le reste par turbinage ou par lavage au moyen d'un agent de dissolution ou par extraction dans le vide.

Procédé de fabrication d'un corps semblable à la cire par l'action des oxydants sur un mélange de résine et de paraffine, par Schliemann, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 280128. 28 juillet 1898. — 12 novembre 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre ensemble 30 de colophane, 35 de paraffine jaune et 35 de paraffine blanche et faire passer un courant d'air à une température de 90°C. que l'on fait durer tant qu'il se sépare de la résine insoluble. On fait ensuite bouillir à la vapeur pour enlever les dernières traces de résine insoluble avec les agents oxydants tels que l'acide chromique ; le chlorate de potasse peut être employé à la place d'acide chromique.

Procédé de fabrication d'un caoutchouc artificiel, par Verberckmoes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280161. — 29 juillet 1898. — 12 novembre 1898)

Objet du brevet. — Production de deux succédainés du caoutchouc ; l'un est une gomme élastique A, et l'autre est un fluide B.

Description. Gomme A. — Eau chaude 20 %, gélatine 40 à 45. Dissoudre, ajouter glycérine 25 à 30 %, agiter, puis ajouter 3 % de phosphate de chaux, 1 % de tannin à saturation, 6 % d'huile bitumineuse de St-Champ ou autre liquide. Opérer à chaud et laisser refroidir dans des moules.

Fluide B. — Verser à froid 6 % de lessive de soude concentrée dans 5 % d'oléine, agiter ; lorsque le savon commence à se former, ajouter par petites portions 89 % d'huile brute de St-Champ, agiter jusqu'à consistance de crème et laisser reposer.

Pour associer au caoutchouc naturel, on lamine et déchiquette 60 % de caoutchouc vrai, on ajoute 5 % de gomme A et 5 % de fluide B, on lamine et on recommence jusqu'à ce que l'on ait incorporé par laminage 20 % de A et de B. (Ce procédé s'appelle une falsification du caoutchouc).

PAPETERIE. — PATE ET CELLULOSE

Procédé de fabrication de papier imperméable, par Dresen, rep. par Augier. — (Br. 281202. — 8 septembre 1898. — 12 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Imprégner le papier d'un mélange de corps gras, de cire et d'essence de térébenthine.

Description. — Huile d'œillette ou d'olive ordinaire 28 parties, huile de navette 28 parties, huile de lin 28 parties, cire 8 parties, essence de térébenthine 8 parties.

Procédé pour la transformation de l'alfa et plantes similaires en alcool et en pâte à papier, ou en fibres textiles, par Kuess, rep. par Bert. — (Br. 280882. — 26 août 1898. — 2 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'alfa coupée en morceau de 1 à 2 centimètres bien nettoyés à l'action d'eau acidulée sous la pression de 7 à 8 kilogrammes, dans laquelle on fait passer un courant électrique. — 100 kilogrammes d'alfa donnent 15 litres d'alcool à 45°. Puis on traite les fibres pour les transformer en pâte à papier. On les blanchit soit avec le chlorure de chaux, soit par électrolyse sous pression de 7 à 8 kilogrammes avec de l'eau de mer contenant 1/3 de son poids de ces fibres.

Procédé de production et de fixation de couleurs d'interférence sur papier ou tout autre produit, par Roudillon, 2 rue Greuze (Paris). — (Br. 281340. — 13 septembre 1898). — 16 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de solutions gommo-résineuses contenant du fulmi-coton.

Description. — Les solutions sont faites de la façon suivante : 1° Coton azotique 7, alcool à 95°,681, éther à 65°,295, benzine 13, colophane 2,7, gomme mastic 0,7, huile d'œillette 0,6. 2° Coton azotique, 2,4, acétate d'amyle 275, benzine 504, colophane 14,25, mastic 15, huile d'œillette 0,6.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — MEGISSERIE. — CORROIERIE

Nouveau procédé de traitement des peaux destinées à la pelleterie et à la mégisserie, par Dr de Rechter et de Rechter, ingénieur. — (Br. 279192. — 24 juin 1898. — 12 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Emploi de l'aldéhyde formique dans le traitement des peaux.

Procédé de tannage rapide, par Pettweis, rep. par Mennons. — (Br. 279895. — 20 juillet 1898. — 3 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Les peaux sont placées dans un tonneau pendant quelques jours. Passerie au caudage, puis introduction dans un tambour où elles sont retournées et étalées et qui contient une solution tannique marquant plus de 20°B.

Procédé perfectionné pour l'épilge des peaux et le transfert des poils, plumes, duvets, etc., sur des montures artificielles, par Malaisé, rep. par Chassevent. — (Br. 279905. — 20 juillet 1898. — 20 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire le poil d'une solution qui l'agglutine telle que le sulfate de sodium, puis à étendre du côté chair une pâte de chaux et de sulfure d'ammonium qui fait tomber le poil. Ce dernier peut être enlevé en masse et être appliqué sur divers objets, après avoir été au préalable imprégné sur ses racines d'une solution caoutchoutée.

Procédé de tannage applicable à la peau de lapin, par Durand, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 279906. — 20 juillet 1898. — 3 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la peau ayant été épilée, enchaussinée, puis mise à l'huile suivie d'une foulage sans mise au vert est mise en nourriture. La nourriture se compose d'eau 4 kilogs, alun 2 à 4 kilogrammes, sel 0,300 à 0,700 pour 100 peaux, colle de peau 0,2750 à 0,500, mélanger à 2,4 kil. de farine et 12 à 15 œufs. Après cette mise en nourriture, on passe une seconde fois en huile, on foulonne, laisse reposer 2 à 6 heures, puis on dégraisse avec une lessive alcaline.

Cuir métallique, par Prost et Godard, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 279302. — 28 juin 1898. 15 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre le cuir conducteur de l'électricité, consistant à passer le cuir bien sec dans une solution de nitrate d'argent, puis dans une solution de soufre dans le sulfure de carbone.

METAUX. — FER ET ACIER

Perfectionnements apportés à la déphosphoration de l'acier et d'autres métaux, par Gordon, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 278793. — 11 juin 1898. — 30 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Emploi des oxydes des métaux rares pour la déphosphoration des aciers.

Description. — On fait réagir sur les métaux en fusion les oxydes des métaux rares du groupe du cérium, ou ces métaux, ou leurs carbures.Ce traitement est applicable et est efficace aussi bien dans le procédé sur sole acide que dans le procédé Bessemer basique. Il faut employer. par exemple, dans le cas du cérium, une quantité d'oxyde égale à environ 5 à 6 fois le poids de phosphore trouvé à l'analyse. On peut employer les métaux sous toute forme voulue.

Perfectionnement apporté à l'acier au creuset, par Schadeloock, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 279311. — 29 juin 1898. — 15 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'oxygène contenu dans la charge soit sous forme d'oxyde, de ferrosilicates, etc., est éliminé aussi complètement que possible par un traitement mécanique ou chiminue de la surface du fer destiné à la fabrication. Quand on a recours à un agent chimique, on emploie de l'aluminium ou du magnésium comme réducteur.

Procédé de fabrication de l'acier, par Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard, rep. par Taillfert, cert. : d'add., au brevet pris le 27 novembre 1895. — (Br. 252020. — 2 août 1898. — 18 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la fonte fondue à l'action simultanée d'un courant d'air oxydant et d'un courant électrique puissant dans un canal en communication avec une coupelle pratiquée dans une matière réfractaire et isolante présentant vers son milieu un étranglement et limitée à ses deux extrémités par les conducteurs du courant, de telle sorte que la fonte encore en fusion amenée progressivement dans cette coupelle éprouve dans le dit étranglement, par suite de la résistance au passage du courant, une élévation de température susceptible de produire un certain écartement moléculaire.

METAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé électrolytique pour l'extraction des métaux de leurs combinaisons halogène, par Hilberg, rep. par Thirion. — (Br. 280039. — 25 juillet 1898. — 8 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir la matière en fusion d'une masse infusible aux températures de l'opération. La masse employée est l'asbeste.

Perfectionnement au traitement des minerais contenant du zinc pour en extraire le zinc et d'autres métaux, par Société The Cowper Coles Metals Ektraction Syndicate Limited, à Mallenear Hayle, Cornouailles (Angleterre), rep. par Matray. — (Br. 280033. — 25 juillet 1898. — 8 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Traitement des minerais de zinc de nature complexe, tels que ceux connus sous le nom de Broken Hill (ce minerai contient du zinc, du plomb, de l'argent et une petite quantité d'or) ou d'autres, le minerai étant additionné avant grillage de minerai de cuivre ou de minerai d'étain.

Description. — Le minerai est concassé au point de passer par un tamis ayant environ 1300 trous par pouce carré. Il est ensuite chauffé de manière à obtenir le grillage (dead roast) dans un four approprié, afin de convertir le sulfure de zinc en sulfate ou oxyde de zinc, ou bien en sulfate et oxyde. Pour faciliter le grillage on ajoute 25 à 50 % de blende de zinc pour empêcher l'adhésion des parcelles de minerai et pour obtenir un dead roast effectif. Pendant le grillage le minerai est constamment remué ; ou crible. La partie qui passe est placée dans des lessiveuses, et celle qui est restée est placée dans une autre série de lessiveuses; chacune de ces parties est traitée indépendamment de l'autre. On traite le minerai par une solution contenant 6 grammes d'acide sulfurique par litre d'eau Pour hâter l'opération on fait passer un courant électrique à travers la masse. Quand la solution est faite, on jette sur un lit de fer et de charbon ou de zinc et de charbon, ou bien les deux. Le cuivre se dépose. On repasse un certain nombre de fois la lessive à travers les récipients à acide sulfurique jusqu'à ce que la liqueur contienne

120 à 180 grammes de sulfate de zinc par litre d'eau et 6 grammes d'acide sulfurique. Quand la liqueur est débarrassée du cuivre, on l'électrolyse dans des cellules *ad hoc* pourvues de cathodes composées de disques en fonte de fer rotatifs dans le sens vertical et d'anodes en plaques de plomb. La densité du courant est de 15 à 20 ampères par décimètre carré ; le voltage aux pôles du générateur est de 100 à 150 volts et aux pôles des cellules de 1 à 2 volts. La liqueur, après électrolyse, est ramenée à 6 grammes d'acide sulfurique par litre et sert à l'épuisement d'une nouvelle charge de minerai. On traite ensuite la liqueur, après élimination du zinc et du cuivre, pour en isoler le plomb. A cet effet, on additionne de 180 grammes de soude caustique par litre, et on lessive le minerai. Le plombate de soude est décomposé par électrolyse.

Perfectionnement dans le traitement des minerais sulfurés, par Swinburne, rep. par Thirion. — (Br. 278974. — 17 juin 1898. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer et traiter le sulfure avec du chlore pour dégager du soufre et donner du chlorure que l'on traite ensuite par électrolyse ou autrement ; ou bien à introduire le sulfure dans un bain de chlorure en fusion et électrolyser le mélange qui en résulte. S'il s'agit de chlorures difficilement fusibles comme le chlorure de cuivre, il est préférable d'électrolyser en solution aqueuse. Dans certains cas il est bon de déposer le métal infusible dans un métal formant un alliage fusible convenable ? Lorsque le minerai contient plusieurs métaux, le chlorure qui en provient est un mélange de plusieurs chlorures. On électrolyse par fractionnement (?) Quelques-uns des métaux peuvent être retirés par substitution en ajoutant un métal qui les précipite (?)

Procédé pour l'argenture, le cuivrage, le nickelage électrolytique, par Nauhardt. — (Br. 278995. — 18 juin 1898. — 6 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Argenture, cuivrage, etc. de l'aluminium par l'emploi d'une solution de cyanure double en présence d'un phosphate alcalin.

Description. — On prend une solution à parties égales de nitrate d'argent et de cyanure de potassium et de phosphate d'ammonium ; on opère à froid. Pour le cuivrage et le nickelage on emploie de même les nitrates de cuivre et de nickel additionnés d'une quantité égale de cyanure de potassium et de phosphate d'ammoniaque. — Pour le bain de nickel on fait une solution de chlorure ou de sulfate et on l'additionne de phosphate d'ammoniaque, on redissout le précipité avec un peu d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfurique suivant celui des deux sels que l'on emploie.

Perfectionnements apportés aux alliages de titane et procédé pour obtenir ces alliages, par Rossi, Mac Naughton, Edmond Walter, rep. par Assi et Genès. — (Br. 280805. — 23 août 1898. — 1er décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à la chaleur du four électrique un mélange de minerai de titane ou de scorie titanifère et de charbon.

Description. — *Exemple* : Ilménite à 86,4 % de titane 16 parties, charbon de bois 5, fonte à 95 % de fer et le reste en charbon et silice, 100 parties. L'alliage contient 90 % de fer, 8 de titane, 2 de charbon. On peut employer de la scorie titanifère, par exemple une scorie à 50 % d'oxyde de titane. On prend : scorie, 130 parties ; charbon, 26 parties. fonte à environ 4 de charbon, 3 de silicium et 93 de fer, 100 parties. L'alliage a pour composition : Titane, 27,53 ; silicium, 2,30 ; fer, 54,15 ; charbon, 10,41.

Procédé de production des métaux légers, sodium et potassium, de leurs oxydes et peroxydes non hydratés et de leurs cyanures, par Wolfram, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 280990. — 30 août 1898. — 6 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Action des carbures, par exemple du carbure de calcium sur les alcalis en fusion ; s'il y a de l'azote ou un composé azoté en présence, il se forme du cyanure ; si c'est de l'oxygène, il se produit un oxyde.

Procédé d'extraction du chrome par électrolyse des sels à base de sulfate de chrome, par Moeller et Street, rep. par Thirion. — (Br. 281053. — 1er septembre 1098. — 8 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à récupérer le chrome des résidus qui en contiennent, transformés soit en alun soit en sulfate, au moyen de l'électrolyse par l'emploi d'anodes en plomb. On se sert d'un électrolyseur à cloisons poreuses.

Description. — Ainsi, par exemple, soit à traiter un alun de chrome et de sodium. Le liquide cathodique est composé d'eau 1,500 kil., alun 1,500 kil., sulfate de soude 1,500 kil., l'alun étant supposé neutre ; on ajoute à l'eau qui sert à dissoudre 5 % d'acide sulfurique à 66°B. La cathode est en cuivre rouge ou en laiton en forme de tube. On chauffe à 70°C. On obtiendra 0,20 gr. de chrome par ampère-heure avec un courant dont la densité par rapport à la cathode est d'environ 40 ampères par décimètre carré.

On transforme l'acide chromique en sulfate. On le réduit par l'acide sulfureux. Quand la réduction est terminée, on évapore à 30°B., on ajoute du bichromate de sodium de manière à ce que, indépendamment du sulfate de sodium formé, il contienne un équivalent d'acide chromique, c'est-à-dire deux équivalents d'acide sulfurique. Ce liquide tombe en filets plus ou moins minces dans un récipient en plomb contenant toujours un excès de soufre fondu que l'on maintient à 130°C. Il se forme du sulfate de chrome grâce aux deux équivalents d'acide sulfurique libre dont il a été parlé ci-dessus. On reprend par un peu d'eau, on filtre et on soumet à l'électrolyse. Quand il n'y a pas de dépôt, cela tient à une trop grande acidité du bain. Si le bain est trop neutre il y a dépôt d'oxyde ; il faut donc un bain convenable.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

METAUX AUTRES QUE LE FER ET L'ACIER

Procédé de préparation de bains électrolytiques au moyen de la glycérine, par Marino, ingénieur, à Bruxelles, rep. par Thirion. — (Br. 281323. — 12 septembre 1898. — 16 décembre 1498.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur le pouvoir dissolvant de la glycérine pour certains sels et permettant d'obtenir des solutions plus ou moins concentrées. Ainsi, 100 grammes de glycérine dissolvent à la température ordinaire :

Nitrate d'argent	très soluble	Tartrate ferreux	8
Iodure de zinc	40 p.	Chlorure ferrique	très soluble
Sulfite de zinc	35	Iodure ferreux	soluble
Chlorure de zinc	50	Alun	40
Sulfate de cuivre	30	Acétate de plomb	20
Acétate de cuivre	10	Emétique	5,5
Sulfate ferreux	25	Acide arsénieux	très soluble
Lactate ferreux	8		

On peut augmenter la solubilité en chauffant.

Description. — Exemple : Bains de nickel. On prend du sulfate double de nickel et d'ammonium, on le dissout à 60-80° C. dans la glycérine. On peut augmenter la solubilité par addition de sels particuliers.

Procédé perfectionné de traitement des minerais de plomb antimonieux, par Havemann, rep. par Chassevent. — (Br. 281622. — 24 septembre 1898. — 23 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire du sulfure de sodium, à y ajouter le minerai pulvérisé, puis à reprendre par l'eau le sulfure de plomb resté insoluble.

Description. — On réduit du sulfate de sodium (2 parties) par le charbon (1 partie). Quand la réaction est terminée, on ajoute le minerai pulvérisé et chauffe à une température inférieure au rouge. On traite la masse refroidie par l'eau, le sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfure de sodium, et le sulfure de plomb reste insoluble.

Procédé de préparation d'alliages de nickel économiques, par Patrick, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283046. — 15 novembre 1898. — 16 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre le nickel en y ajoutant du spath fluor, du charbon et du chlorure de magnésium. On peut faire un alliage de zinc très riche ; il suffit pour cela d'introduire des morceaux de zinc que l'on maintient au fond du bain en ayant soin de ne pas casser la scorie qui recouvre l'alliage.

Nouveau procédé de brasure de l'aluminium et de ses alliages, par Bourgoin, rep. par Augier. — (Br. 282496. — 28 octobre 1898. — 25 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, avant de braser, à enduire les parties à réunir avec une solution oléo-résineuse.

Description. — On enduit les parties à braser avec un mélange contenant : alcool 95 parties, térébenthine de Venise 3 parties, essence d'aspic 2 parties. Pour braser on emploie un alliage à 2 % d'aluminium, 10 à 20 de *Rigidum* (voir plus bas) et 80 à 90 d'étain.

Nouvel alliage riche dit : « Rigidum » pour durcir l'aluminium, augmenter sa résistance mécanique et son élasticité, par Bourgoin, rep. par Augier. — (Br. 282494. — 28 octobre 1898. — 25 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Alliage composé de cuivre, de nickel, d'acier trempé et d'aluminium.

Description. — On prend : cuivre 2 à 6 parties, nickel 1 à 3 parties, acier trempé 1 à 2 parties, aluminium 1 partie, on fond sous une couche de charbon, puis on ajoute 50 à 75 de ferro-cyanure de potassium.

Nouveau procédé de soudure autogène de l'aluminium et de ses alliages, et ses dispositifs, par Bourgoin, rep. par Augier. — (Br. 282497. — 28 octobre 1898. — 25 janvier 1899.)

Objet du brevet. — On prend le même résineux que celui indiqué dans le brevet ci-dessus n° 282496. On chauffe les parties à réunir, on fait fondre un peu d'aluminium ou de l'alliage de même nature que les pièces, puis on laisse refroidir.

Procédé de production électrolytique du zinc, des minerais et des déchets contenant du zinc, par Stzoda, chimiste à Luzenze (Silésie) rep. par Chassevent. — (Br. 282781. — 7 novembre 1898. — 9 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le zinc en solution alcaline à 10 %.

Nouveau procédé pour utiliser les résidus de l'extraction du platine, résultant de l'extraction du platine des minerais de platine, par Moris, rep. par Brandon. — (Br. 283463. — 28 novembre 1898. — 2 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le minerai pulvérisé et séparé du fer au moyen

d'un aimant et du mercure, à l'action d'un premier bain d'eau régale à chaud, puis à séparer les différents métaux par la méthode suivante :

Description. — On traite à chaud avec de l'eau régale composée de 125 grammes d'acide chlorhydrique et 50 grammes d'acide nitrique, tandis que dans les traitements subséquents, on diminue l'acide chlorhydrique. et l'on augmente l'acide nitrique jusqu'à parties égales. On étend d'eau et on filtre. Le résidu insoluble reste sur le filtre. puis on le calcine pour obtenir l'osmium et l'iridium. On étend de cinq volumes d'eau le liquide filtré et on additionne d'acide nitrique jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte jaune On filtre, on incinère le résidu qui est du plomb. On ajoute à la liqueur 200 grammes de zinc et 2 litres d'acide chlorhydrique pour 50 litres d'eau ; le palladium, le rhodium, le ruthénium et le polinium sont précipités. Le mélange est traité par un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'acide azotique étendu de deux volumes d'eau On chauffe 10 minutes à l'ébullition, on additionne encore d'eau, et on filtre. On obtient le palladium. On ajoute au liquide filtré petit à petit du carbonate de sodium, on précipite par addition de cyanure de mercure qui a été dissous dans l'eau. Les proportions sont les suivantes : Pour 1 kilogramme de minerai on prend 30 grammes de cyanure de mercure, 30 grammes de carbonate de sodium et de l'eau en quantité suffisante. On précipite ainsi le ruthénium. On laisse reposer quelques heures le liquide. On filtre ; la partie insoluble est lavée à l'alcool, incinérée, puis traitée trois fois à l'eau régale suffisamment étendue ; on filtre, incinère et on obtient le rhodium. Le résidu filtré est évaporé à sec au bain de sable, incinéré et traité par l'alcool ; après filtration on obtient le polinium.

Procédé de fabrication électrolytique de l'aluminium par fusion ignée, par Haubtmann, rep. par Chassevent. — (Br 283482. — 28 novembre 1898. — 2 mars 1899.)

Objet du brevet. — Emploi du chlorure de potassium, parce que sa chaleur de formation est plus élevée que celle du chlorure de sodium et par suite sa décomposition moindre. 2° Sa température de votallisation est supérieure à celle du chlorure de sodium. 3° à 900° il est suffisamment fluide et offre une résistance électrique moindre que les autres chlorures.

Description.. — On mélange 60 à 80 parties de chlorure de potassium avec 40 à 20 parties de cryolithe. On alimente le bain avec 2 % de chlorure de potassium, 35 % de cryolithe et 63 % d'alumine.

Procédé de traitement des minerais sulfurés contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure. (Br. 283903. — 10 décembre 1898. — 16 mars 1899).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le produit avec du charbon. Ainsi, par exemple, une pyrite à 15 % d'arsenic finement pulvérisée est mélangée avec 100 % de charbon et chauffée à 800° C, dans un four à mouffle pendant une heure. On peut facilement retirer l'or du minerai ainsi traité. Une pyrite antimonieuse chauffée de même à 700°-800° pendant une demi-heure se trouve débarrassée d'antimoine. On peut en retirer l'or.

Procédé de fabrication d'alliages de bronze avec addition de fer, par Lefèvre, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283930. — 12 décembre 1898. — 17 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à faire un alliage de fer et d'étain, puis à ajouter cet alliage pour faire le bronze ferrugineux en proportions variables de 1 à 10 %.

Description. — *Exemple :* Pour un alliage à 15 % d'étain et 1 % de fer, on mélange les métaux dans les proportions suivantes : Cuivre, 84 kilogrammes ; lingot préparé, fer et étain, 2 kilogrammes ; étain pur, 14 kilogrammes; charbon de bois pour éviter la volatilisation des métaux. 2°) Alliage à 12 % de Sn et 5 % Peut se préparer avec : cuivre 83 kilogrammes, lingot d'étain et de fer 10, et étain pur 7 kilogrammes.

Méthode d'extraction des minerais métalliques, par Société Illinois Reduction c°, rep. par Brandon. — (Br. 285035. — 17 janvier 1899. — 24 avril 1899.)

Objet du brevet. — Soumettre les minerais de cuivre pulvérisés et mouillés en présence d'acide sulfurique en excès et d'un agent oxydant tel que 10 à 15 % d'oxyde de manganèse à l'action de l'air chaud et sous pression de 2,8 à 5,6 kil., séparer les sels solubles, précipiter les métaux étrangers et isoler le cuivre par électrolyse.

Nouveau bronze de manganèse, nickel et aluminium, par Secrétan, rep. par Fayollet. — (Br. 285600. — 4 février 1899. — 10 mai 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux alliages métalliques d'aluminium, nickel, manganèse et cuivre.

Description.

Cuivre	94	93	92	91	90
Manganèse	3	4	5	6	7
Nickel } Aluminium. }	0,5 à 3 %				

Nouveau procédé de fabrication de métaux difficilement fusibles, de carbure de calcium, etc., par Borchers, professeur de métallurgie à Aachen (Aix-la-Chapelle), rep. par Matray. — (Br. 286102. — 20 février 1899. — 26 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication sans emploi d'électricité au moyen des gaz obtenus par combustion de combustibles carbonifères enveloppant directement la substance à traiter et en augmentant l'intensité de la chaleur au moyen d'air enrichi à 30 ou 50 % d'oxygène préalablement chauffé à 400°. Régler la combustion de manière qu'il ne se produise que de l'oxyde de carbone, et pas d'acide carbonique ni de vapeur d'eau.

Soudure pour l'aluminium, par Richer et Lalas, 86, rue du Temple (Paris). — (Br. 286142. — 21 février 1899. — 26 mars 1899.)

Objet du brevet. — Soudure à base de zinc, d'étain et de plomb.

Description. — Les proportions sont les suivantes : zinc 383 grammes, plomb 183 grammes, étain 334 grammes.

Procédé de préparation des métaux purs au carbure par l'action du carbure de calcium sur les sels halogénés métalliques, par Bullier et la société des carbures métalliques, rep. par Chassevent. — (Br. 286739. — 13 mars 1899. — 16 juin 1899.)

Objet du brevet. — Action du carbure de calcium sur les sels halogénés métalliques.

Description. — Le brevet ne donne aucune indication technique, ni renseignement sur la mise en pratique.

Nouvelle soudure, par Dessaigne, rep. par de Mestral. — (Br. 286895. — 16 mars 1899. — 20 juin 1899.)

Objet du brevet. — Soudure pour souder le bronze d'aluminium à l'argent.

Description. — Cette soudure se compose de : Argent 60 °/₀, laiton 40 °/₀.

Procédé perfectionné de fabrication du magnésium, par Germain, rep. par Fayollet. — (Br. 287025. — 20 mars 1899. — 26 juin 1899.)

Objet du brevet. — Fabrication du magnésium par voie électrolytique en employant une électrode positive soluble de fer, zinc ou plomb, de carbonate de magnésie ou de magnésie, en combinaison avec un électrolyte formé par du chlorure de magnésium fondu.

Procédé de fabrication d'un nouveau corps métallique appelé trimétal, par Dessaigne, rep. par de Mestral. — (Br. 287206. — 28 mars 1899. — 3 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Métal fabriqué par juxtaposition de feuilles de cuivre ou bronze d'aluminium, argent et platine ; ou maillechort (15 °/₀ de nickel — 85 °/₀ de cuivre), argent et platine ; ou acier, argent et platine.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Nouvelle poudre alcaline à base de chlorates seuls ou combinés, avec ou sans flamme, dite « Pyrodyalite », par Turpin, 18, rue du Roule, à Paris. — (Br. 278789. — 12 juin 1898. — 30 septembre 1898.)

Objet du brevet. — Poudres chloratées alcalines et à base de combustibles, composées de goudron, de charbon, etc. Emploi de percarbonate, d'oxalate, de chlorates. (Voir *Moniteur scientifique*, mai 1899, page 372.)

Procédé pour la fabrication de matières explosives, par Société Sprengstoff A. G. Carbonit, rep. par Blétry. Cert. d'add. au brevet pris le 4 juin 1898. — (Br. 278596. — 24 août 1898. — 5 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de supprimer l'hygroscopicité des poudres à base de nitrate d'ammoniaque.

Description. — Faire une pâte avec l'azotate d'ammoniaque, la farine de seigle et 7 °/₀ d'eau en la chauffant. On pulvérise après dessiccation et on ajoute 0,5 à 5 °/₀ de laine collodionnée très divisée, puis on comprime très fortement, on granule en grains de poudre de chasse. Le mélange ainsi divisé est introduit dans un tambour, aspergé de nitroglycérine et brassé continuellement. On continue ainsi jusqu'à ce que toute la quantité de nitroglycérine, que l'on transforme ensuite en gélatine, ait été absorbée, puis on passe dans une chaudière à gélatine. Voici une formule de poudre : 81 °/₀ d'azotate, 6 °/₀ de farine de seigle, 1 °/₀ de laine collodionnée, 9 °/₀ de nitroglycérine, 3 °/₀ de graphite.

ouvel explosif, par Defraiteur, rep. par Dantzer. — (Br. 282135. — 14 octobre 1898. — 12 janvier 1899.

Objet du brevet. — Explosif à base de nitrodextrine, de nitrate d'ammoniaque et de résine.

Description. — On mélange : nitrate d'ammoniaque 80 à 89 parties, nitrodextrine 10 à 15 parties, résine 1 à 4 parties.

Nouvel explosif, par Defraiteur, rep. par Dantzer. — (Br. 282136. — 14 octobre 1898. — 12 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un explosif pour mines grisouteuses.

Description. — Nitrodextrine 7 à 20 parties. Nitrate d'ammoniaques 80 à 93 parties.

Perfectionnements apportés au traitement de la nitrocellulose en vue de la fabrication d'explosifs et d'autres produits, par Luck et Cross, rep. par Assi et Genès. — (Br. 282320. — 21 octobre 1898. — 17 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à détruire la consistance fibreuse de la nitro-cellulose en la dissolvant dans un agent de dissolution tel que l'acétone, 92 parties d'acétone et 8 parties d'eau, puis on précipite par l'eau la solution obtenue.

Nouvel explosif, par Fahrm, rep. par Thirion. — (Br. 283187. — 19 novembre 1898. — 20 février 1899.)

Objet du brevet. — Explosif composé principalement de nitrate d'ammoniaque auquel on ajoute de la résine, du chlorate de potassium et de la nitroglycérine.

Description. — Nitrate d'ammoniaque 86 parties, nitroglycérine 5 parties, résine 5 parties, chlorate de potassium 4 parties.

Nouvelle poudre alcaline à base de perchlorate d'ammoniaque seul ou combiné, avec ou sans flamme et à double effet, dite : « Pyrodialyte », par Turpin; rep. par de Mestral. — (Br. 223269. — 22 novembre 1898. — 24 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de perchlorate d'ammoniaque seul ou mélangé à un chlorate, un azotate, ou un permanganate (d'ammoniaque de préférence) avec des corps ou agents combinants tels que trinitrophénol, trinitrorésorcine, etc., puis à y ajouter du goudron.

Description. — *Exemple* : Perchlorate de potassium 80 parties, trinitrocrésylate d'ammonium 10 parties, goudron neutre 10 parties ; 2° Perchlorate de potassium 60 parties, trinitrophénate d'ammonium 30 parties, goudron neutre 10 parties ; 3° Perchlorate d'ammoniaque 40 parties, chlorate de potassium 40 parties, trinitro-phénate d'ammonium 10 parties, goudron neutre 10 ; 4° Perchlorate et nitrate d'ammonium 30 parties, chlorate de potassium 20 parties, trinitrocrésylate d'ammonium 10, goudron neutre 10 ; 5° Perchlorate d'ammoniaque 50, nitrate de guanidine 40 ; 6° Perchlorate d'ammonium 85, goudron neutre 25 ; 7° Perchlorate d'ammonium 75, trinitrobenzolate d'ammonium 15, goudron 10 ; 8° Perchlorate d'ammoniaque 35, nitrate d'ammoniaque, 25, chlorate de potassium 15, permanganate d'ammoniaque 5, trinitro-phénate d'ammoniaque 10 parties, goudron neutre 10 parties. Rendre alcalins ces explosifs en ajoutant 25 % de carbonate d'ammoniaque ou de soude. Pour les rendre sous flamme, additionner de 10 à 50 % de carbonate ou d'oxalate d'ammoniaque.

Perfectionnements dans la fabrication de poudres et d'explosifs, par Société dite Kaiserliches und Kœnigliches technisches militar Comite à Vienne (Autriche), rep. par Thirion. — (Br. 283744. — 6 décembre 1898. — 10 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un explosif de sureté composé de nitrate d'ammoniaque avec de la cellulose ou de l'hydro-cellulose ou des celluloses carbonisées telles que le lignite, la tourbe, etc. avec addition ou non d'autres azotates.

Perfectionnement dans les explosifs et dans les moyens de produire leur déflagration, par Pearsons et Nightingall, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283946. — 12 octobre 1898. — 17 mars 1899.)

Objet du brevet. — Explosif à base de chlorate, de sucre ou autre matière analogue et de carbonate de sodium.

Description. — On prend : chlorate de potasse 55 à 60 parties, sucre 6 à 10 parties. Carbonate de sodium 25 à 29. On peut remplacer le sucre par de la pomme de terre crue ou bouillie, du papier, etc. ; pour rendre l'explosif plus résistant au choc, ajouter 5 à 20 parties de paraffine ou autre ; et pour faciliter la déflagration introduire des fils métalliques dans les cartouches et faire passer un courant électrique.

Perfectionnements dans la poudre sans fumée, par Halsey, fabricant à San Rafael (Californie). — (Br. 284114. — 16 décembre 1898. — 21 mars 1899.)

Objet du brevet. — Poudre sans fumée composée de picrate d'ammoniaque, de bichromate de potasse et de nitrate de baryum.

Description. — Voici les proportions indiquées : Picrate d'ammoniaque, 47 %, bichromate de potasse, 23 et nitrate de baryum, 30.

Perfectionnements apportés au traitement des explosifs, par Jones, rep. par Chassevent. — (Br. 284491. — 29 octobre 1898. — 7 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de retarder et régler la combustion des poudres à canon granulées et consistant à recouvrir d'une mince couche d'une substance inexplosive comme la cire de carnauba, soit 1 1/2 de cire pour 100 parties de poudre ; on granule au tambour.

Procédé de fabrication d'un explosif de sûreté à base de nitroglycérine, par Société Sprengstoffwerke Dr Nahnsen Co Commandit Gesellschaft rep. par Assi et Genès. — (Br. 284949. — 14 janvier 1899. — 22 avril 1899.)

Objet du brevet. — Préparation d'une poudre consistant à additionner de 30 parties de nitroglycérine une poudre complexe contenant 38 parties de cellulose par 32 parties de nitrate de sodium. Cette nouvelle poudre ressemble à la Kohlencarbonite 2 et elle se nomme « Phœnix ».

Description. — Voici les proportions des différents produits entrant dans la composition de la nouvelle poudre et en regard de celles la Kohlencarbonit.

	Kohlencarbonit	Phœnix
Nitroglycérine	30 %	30 %
Azotate de sodium	24,50 »	32 »
Farine	40,1 »	38 »
Bichromate de potassium	5 »	»
Température d'explosion	1 871°	2 125°
Puissance	232 000 kilog.	292 000 kilog.
Force brisante	284	215
Travail par unité de force brisante	817	1 358
Chaleur développée par kilog. d'explosif	633 calories	780 cal.

Perfectionnements dans la fabrication de la poudre à canon et de la poudre de mine, par Bell, rep. par Chassevent. — (285513. — 1er février 1899. — 8 mai 1899.) Patente anglaise du 21 novembre 1898, n° 24555.

Objet du brevet. — Poudre composée de houille, de salpêtre et de soufre.

Description. On prend : Houille 18 %, salpêtre 70,2 et soufre 11,8. On mélange le salpêtre et le charbon, on additionne d'un peu d'eau, on ajoute le soufre et on chauffe à 93°C.

Poudre de guerre sans fumée, ainsi que procédé et appareils pour la fabrication, système Nobel et Liedbeck, par Liedbeck, rep. par Thirion. — (Br. 285488. — 31 janvier. — 8 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la dissolution des substances qui constituent la poudre est évaporée en minces couches de façon à laisser le dissolvant s'évaporer de chaque couche avant qu'une nouvelle couche se produise. On fait l'évaporation dans un courant d'air chaud ou de tout autre gaz chauffé, et dans le vide.

Perfectionnements apportés aux substances explosives, par O'Brien Gunn, à New-York, rep. par Julien et Boromé. — (Br. 285558. — 3 février 1899. — 9 mai 1899.)

Objet du brevet. — Mélange de houille, de nitrate de sodium et de soufre.

Description. — Mélanger ensemble 22 % de charbon minéral, 63 % de nitrate de sodium et 15 % de soufre.

Nouveau procédé de fabrication d'explosif, par Société anonyme pour la fabrication des cartouches et explosifs Delattre, rep. par Assi et Genès. — (Br. 286907. — 17 mars 1899. — 22 juin 1899.)

Objet du brevet. — Explosif composé d'un nitrate inorganique, d'oxalate d'ammoniaque et de nitrate d'aniline.

Description. — Voici les proportions des divers éléments de cette poudre. Azotate de baryum, 78. Oxalate d'ammoniaque, 10. Nitrate d'aniline, 12.

CÉRAMIQUE

Application nouvelle des résidus d'os déphosphatés ou non ayant servi la préparation du phosphore et de la gélatine à la fabrication d'une porcelaine tendre, par Chochod, rep. par Freydier-Dubreul. — (Br. 279220. — 22 juin 1898. — 13 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Ces résidus contiennent approximativement 70 à 80 % de sulfate de chaux, 1 à 3 % de phosphate de chaux, 0,60 à 1,50 d'acide phosphorique. On les ajoute dans la proportion de 6 à 60 % à de la pâte de porcelaine tendre formée avec kaolin, pegmatite, quartz, argile, carbonate de chaux, blanc de Troyes, céruse et fritte alcaline à base de borax ou de pegmatite.

Description. — *Exemple :* 1° Kaolin 30 %; pegmatite, 30 %; résidu d'os, 40 %; 2° kaolin, 22; pegmatite, 33; résidus d'os, 40; 3° kaolin, 30; pegmatite, 7; argile, 4; quartz, 3; fritte, 6; résidus d'os, 50. La fritte peut être composée de pegmatite, 58; quartz, 31; borax, 11.

Procédé de décoration de poteries et de tous produits céramiques, par Defrance et Gerber, rep. par Chassevent. — (Br. 279370. — 1er juillet 1898. — 18 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de décoration de poteries et de tous produits céramiques en général, caractérisé essentiellement par l'application et la cuisson de lustres à reflets métalliques incorporés dans la glaçure. Il consiste, en principe, à incorporer dans une glaçure appropriée constituée, de préférence, par un silicate alcalin, de plomb, de bismuth, une faible proportion d'un composé métallique à l'état de sel insoluble, soit à l'état de chlorure pour l'argent, soit à l'état de sulfure pour le cuivre ou le minerai, la galène argentifère, par exemple; cette glaçure est alors appliquée sur tous les objets de forme quelconque, en terre cuite, en faïence ou en grès et particulièrement sur le grès artificiel à base de laitier. La glaçure est, généralement, transparente et peut être appliquée, soit sur le corps même de l'objet à décorer, soit sur une engobe appropriée pour en rehausser l'éclat. L'application de cette glaçure peut se faire par tous les procédés en usage actuellement en céramique, par trempage, arrosement, aspersion, soufflage, vaporisation, etc. Lorsque le corps métallique est introduit dans la glaçure à l'état de sel soluble comme l'acétate de cuivre, le nitrate d'argent, etc., on y ajoute un mucilage quelconque, colle de pâte, gomme, etc., et on soumet alors le produit à la cuisson. Cette dernière se fait en deux opérations distinctes dans un four à moufle, dont la chemise intérieure est percée sur les parois latérales, antérieure et postérieure ou double porte intérieure, d'une série de petit trous disposés en quinconce ou de toute autre façon et dont le nombre peut varier avec la capacité intérieure du moufle sur tout le pourtour, d'une façon régulière, sans aucune introduction de cendres. La première cuisson a pour but de faire fondre la glaçure en portant la température jusqu'au point de fusion de cette dernière, quelle que soit sa dureté, en atmosphère neutre ou oxydante. On ferme le four, on laisse refroidir, on applique sur la glaçure fondue une couche plus ou moins épaisse de noir de fumée, délayé dans de l'alcool, de l'essence ou de l'eau mucilagineuse jusqu'à consistance de crème plus ou moins épaisse, et on passe à la seconde cuisson, qui se fait au feu franchement réducteur en portant lentement la température vers 500°, c'est-à-dire à une température voisine du rouge sombre ou un peu plus élevée pour les glaçures peu fusibles. On laisse la réduction agir, et, quand le noir a disparu, on arrête le feu, et on fait refroidir le plus vite possible. Ce procédé a, en outre, pour but d'obtenir de même les lustres métalliques, en incorporant dans la glaçure le métal généralement à l'état insoluble ou d'oxyde, mais, alors, en plus fortes proportions et en provoquant l'apparition d'une sorte d'enduit métallique très divisé dans la glaçure. On fait fondre la glaçure, puis quand la température a un peu baissé, mais que le four est encore au rouge, on enfume rapidement en laissant toujours tomber le feu. Quand tout danger de

réoxydation extérieure, par une trop grande température, a disparu, on active le refroidissement en débouchant toutes les ouvertures. On obtient ainsi des lustres métalliques d'un très bel effet. On peut aussi obtenir des lustres noirs antiques ou des lustres incolores employés sur pâte ou sur engobes colorées ou blanches. Ces lustres sont essentiellement obtenus par des glaçures, faites avec des roches volcaniques, c'est-à-dire des basaltes très ferrugineuses, peu calcaires, et très alcalines pour lustres noirs, et avec la pierre ponce très siliceuse et peu ferrugineuse pour lustres incolores sur engobes. Ces roches, finement pulvérisées, sont mélangées à un peu de cendres de bois en faible proportion. Ce mélange est alors susceptible d'être appliqué au pinceau; il est bon d'ajouter du noir de fumée à la glaçure. La cuisson se fait à feu nu dans toute espèce de four, mais dans la flamme de réduction sans fumée.

Perfectionnements dans la fabrication des produits céramiques, par Metz, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 279567. — 7 juillet 1898. — 21 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remplacer le séchage lent ainsi que l'emploi d'une cuisson à haute température, et d'éviter ainsi tous les inconvénients qui en résultent. Pour cela, on substitue aux pâtes, employées jusqu'à présent pour fabriquer les produits céramiques, des pâtes à prise. Ces pâtes se solidifient rapidement sans se déformer et n'ont pas besoin d'être cuites à haute température.

Description. — *Exemple :* 1/3 pierre de Maudonds (?) calcinée et pulvérisée, 1/3 argile cuite et pulvérisée, 1/6 de sable fin, 1/6 de poudre de baryte, dans une solution de silicate de sodium à 15° B. ou dans une solution d'un autre agglomérant. On moule, on tourne la pâte, on cuit le lendemain. Il n'est pas nécessaire de cuire à une température supérieure à celle nécessaire pour faire fondre les couvertes, soit 300° C. environ.

Genre de produits réfractaires, par Société chemische thermo-industrie Gesellschaft mit beschrankter Haftung, rep. par Assi et Genès. — (Br. 281594. — 23 septembre 1898. — 23 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des briques, des creusets, en alumine fondue ou à recouvrir ces objets d'une couche d'alumine fondue par trempage.

Procédé de fabrication de porcelaine normale, par Dr Ohm, rep. par de Mestral. — (Br. 282230. 18 octobre 1898. — 16 janvier 1899).

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la masse céramique d'une fritte d'acide silicique, de chaux, de potasse ou de soude, ou de terre argileuse. Cette fritte contient de l'acide borique. Les pièces n'exigent pour la cuisson qu'une température de 900° à 1000°.

PHOTOGRAPHIE

Révélateurs photographiques, par Hauff, à Stuttgard (Würtemberg), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 279603. — 8 juillet 1898. — 24 octobre 1898.)

Objet du brevet. — Révélateurs pour instantanés.

Description. — *Exemple :* Eau, 100 parties; monochlorohydroquinone, 1 gramme; sulfite de sodium cristallisé, 8; potasse ou soude calcinée, 4; solution de bromure de potassium à 1/10, 10 à 20 gouttes. On peut remplacer les dérivés chlorés par les dérivés bromés et iodés; on peut aussi employer les homologues de l'hydroquinone, la pyrocatéchine, le pyrogallol, etc.

Fabrication d'un papier photographique à la gomme bichromatée, par Farinaud, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 284768. — 9 janvier 1899. — 18 avril 1899.)

Objet du brevet. — Préparation d'un papier photographique que l'on obtient avec une solution de gomme bichromatée.

Description. — On prend une solution de gomme à 40 0/0, on y ajoute une solution de bichromate à 10 0/0.

Procédé pour développer et fixer simultanément l'image photographique, par Ellon, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 286495. — 3 mars 1899. — 6 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi comme révélateur de la pyrocatéchine en solution alcaline et en présence de sulfite. On fixe à l'hyposulfite.

Description. — Le révélateur s'obtient avec 7 grammes de pyrocatéchine, 6 grammes de potasse caustique, 30 de sulfite de soude, 75 d'eau. Pour fixage on prend : 10 centimètres cubes du révélateur ci-dessus, 20 centimètres cubes de solution d'hyposulfite à 1 : 5 et 20 centimètres cubes d'eau par plaque 13 × 18. On peut, pour pellicules, pour papiers au bromure d'argent, plaques diapositives, etc., employer 5 centimètres cubes de fixateur, 40 centimètres cubes de solution d'hyposulfite et 10 centimètres cubes d'eau.

Procédé de renforcement des images photographiques par l'action des sels doubles du sulfocyanure de mercure, par Société Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 287419. — 31 mars 1899. — 8 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Solution de sulfocyanure de mercure et de sulfocyanure de potassium.

Description. — Sulfocyanure de mercure, 10 parties; sulfocyanure de potassium, 8 parties; eau, 100 parties. Etendre à un litre et y plonger les négatifs ou positifs pour les renforcer.

ÉCLAIRAGE. — CHAUFFAGE. — GAZ. — ALLUMETTES

Manchons lumineux pour lampe à incandescence et leur procédé de fabrication, par Kohl, à Vienne (Autriche), rep. par Bert. — (Br. 280017. — 25 juillet 1898. — 7 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de manchons pour becs à incandescence consistant, comme toujours, dans l'imprégnation d'un réseau avec des sels des métaux rares mélangés à d'autres sels métalliques.

Description.— On fait une solution avec 2 grammes de nitrate de zinc, 1,2 de nitrate d'étain, 1 gramme de nitrate de bismuth, 1 gramme de borax, 2 grammes de nitrate de calcium pour 1 kilogramme d'eau. On en imprègne les réseaux pour manchons, et on fait sécher à une haute température. On imbibe de nouveau avec solution composée de 400 grammes de nitrate de thorium, 4 grammes de nitrate de cérium (exempt de didyme) 0,4 de nitrate de baryum, 3,2 de nitrate de strontium, 0,12 de nitrate d'indium, 0,04 de nitrate de gallium, 0,24 de nitrate de samarium dans 1 kilogramme d'eau. On sèche et calcine.

Perfectionnements aux procédés de production de la lumière à incandescence par le gaz, par Kugellicht Gesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 279935. — 21 juillet 1898. — 4 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de gaz comprimé à 1 atmosphère et plus, qui, par expansion, se répartissant uniformément dans tout l'intérieur du corps incandescent, donne à la lumière une forme sphérique à rayonnement radial.

Nouveau procédé de fabrication de manchons à incandescence, par Braly, rep. par de Mestral. — (Br. 281071. — 2 septembre 1898. — 8 décembre 1898.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'un nouveau dérivé, appelé « Nitroso-acétate de thorium »; 2° Fabrication du manchon.

Description. — Faire évaporer une solution de nitrate de thorium en consistance sirupeuse, on y ajoute moitié de son poids d'acide acétique cristallisable. On fait bouillir 5 à 10 minutes et on obtient une masse colloïdale incristallisable, même en présence d'un excès d'acide azotique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther en toutes proportions. Fondue, elle ressemble à du verre fondu et donne des fils comme ce dernier. Quant à la matière pour manchon, on fait un collodion que l'on mélange à une solution éthéro-alcoolique du nouveau sel : 100 parties de collodion, 100 parties de nitrosoacétate, 50 parties d'un mélange éthéro- alcoolique. On mélange et chauffe à 100° C. dans un autoclave pendant une demi heure en agitant. On filtre sur un feutre sous pression. Le liquide est mis en fils en passant dans une filière capillaire au moyen d'une pression d'une atmosphère et en faisant le vide. On peut tricoter les fils.

Agglomérant pour la fabrication des agglomérés de houille, par Besnard, rep par Armengaud jeune. — (Br. 282316. — 20 octobre 1898. — 17 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Préparation de deux mélanges, composés : l'un principalement de résinate alcalin, et l'autre de carbonate de soude et d'azotate de plomb, destinés à servir d'agent d'agglomération pour la houille.

Description. — On prend : 1° Résine, 960 parties; pétrole, 10 parties; eau, 24 parties; alcali, 1/2 partie ; benzine, 1/2 partie ; acétate de sodium ; 1/2 partie ; 2° carbonate de sodium, 1 partie ; azotate de plomb, 4 parties. On prend 900 kilogrammes de menus de houille, 95 kilogrammes du mélange n° 1 et 5 kilogrammes du mélange n° 2.

Perfectionnements dans la fabrication des allumettes, par Société The Non Poisonous Strike Angwehere Match Syndicate Limited. — (Br. 283381. — 25 novembre 1898. — 28 février 1899.)

Objet du brevet. — Emploi du phosphore amorphe pour la fabrication des allumettes.

Description. — On prend : chlorate de potassium, 200 parties ; verre pilé, 100 parties ; blanc de Meudon, 60 ; plâtre de Paris ou ciment, 100 parties ; colle forte, 8 parties et 8 parties d'eau. On mélange avec 30 parties d'eau, 1 partie de couleur. On ajoute à ce mélange du phosphore amorphe rouge dont on prend 50 parties que l'on mêle avec une quantité suffisante d'eau pour obtenir une pâte ayant la consistance de la crème.

D'autre part, on prend : sulfure d'antimoine, 1 partie ; chlorate de potassium, 10 parties ; terre d'ombre, 1,5 p. ; gomme arabique, 1,5 p. On imprègne les têtes d'allumettes de ce mélange, puis on trempe dans 2 parties de sulfure d'antimoine, 8 parties de verre pilé, 12 parties de colle, on y ajoute 2 parties de phosphore amorphe et 6 parties de chlorate.

Procédé pour produire de l'alcool consistant, par Hempel, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 285215. — 24 janvier 1898. — 1er mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de solidification de l'alcool consistant à le mélanger à du savon.

Description. — Dissoudre 12 à 18 parties de savon animal dans 1 partie d'alcool à 90°.

Alcool d'éclairage, par Hempel, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 285338. — 27 janvier 1898. — 3 mai 1899.)

Objet du brevet. — Alcool dénaturé par un mélange de naphtaline et d'essence de térébenthine.

Description. — Mélanger 300 parties d'alcool à 84°-86° et 165 parties d'un mélange distillé de naphtaline et d'essence de térébenthine.

Procédé pour la fabrication de manchons pour lampe à incandescence ayant la dureté du verre et s'enflammant automatiquement, par Kammoser et Rœhrs, rep. par Blétry. — (Br. 283557. — 30 novembre 1898. — 3 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer en un point du manchon une pâte faite avec de l'amiante et une solution de platine, puis à cuire comme à l'ordinaire.

Nouveau mode de traitement des lignites en vue d'obtenir un combustible à hautes calories, par de Blignières, à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 285725. — 8 février 1899. — 15 mai 1899.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller les lignites, puis à mélanger les goudrons qui en résultent, saponifiés au moyen de résinate de soude et de sulfate de chaux, avec la poussière de coke, résidu de la distillation.

Allumettes ne présentent aucun danger et inflammables par frottement sur une surface quelconque, par Lindner, rep. par Matray. — (Br. 285923. — 14 février 1899. — 20 mai 1899.)
Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes à base de chlorate de potasse, de sulfure d'antimoine et de phosphore amorphe.
Description. — On recouvre la tête de l'allumette avec le mélange, délayé dans de l'eau, de 6 parties de chlorate de potassium, 2 partie de sulfure d'antimoine, 1,5 p. de gomme, 1,5 p. d'argile ou de terre d'ombre pulvérisée. Cette masse étant sèche, on plonge dans une pâte composée d'un mélange de lait et d'eau avec 6 parties de phosphore amorphe, 2 à 3 parties de chlorate de potassium, 1,5 p. de gomme et 1,5 p. de terre d'ombre.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Nouveau procédé de fabrication des ciments Portland, par Société anonyme des ciments et platres de Vilvorde, à Vilvorde, rep. par Thirion. — (Br. 280038. — 25 juillet 1898. — 8 novembre 1898.)
Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'addition de chlorure de sodium à la charge de ciment pour diminuer la quantité de combustible.
Description. — On ajoute 50 kilogrammes de sel à 10 tonnes de marchandise.

Composition destinée à la fabrication de briques ou autres matériaux de construction pouvant servir de revêtement, par Philippon, rep. par Robilloud. — (Br. 281741. — 19 septembre 1898. — 28 décembre 1898).
Objet du brevet. — Produit composé de 350 parties de sulfate de chaux, 300 de calcaire siliceux, 300 de calcaire tuffeux, 25 de sciure de bois, 10 de sel marin, 10 d'alun, 5 de fluorure d'aluminium.

Nouvelle composition dite « Xylolithe » et son procédé de fabrication, par Jakcink, rep. par Chassevent. — (Br. 281976. — 7 octobre 1898. — 6 janvier 1899.)
Objet du brevet. — Nouvel aggloméré formé d'oxychlorure de magnésium et de sciure de bois.
Description. — On mélange : magnésite, 15 à 35 parties ; chlorure de magnésium, 30 à 80 parties ; sciure de bois dur, 8 à 30 parties ; sciure de bois tendre, 8 à 30 ; colorant, 0,5 à 5.

Procédé pour durcir les pierres artificielles, par Westphal, rep. par Casalonga. — (Br. 282189. — 17 octobre 1898. — 13 janvier 1899.)
Objet du brevet. — Traitement des pièces humides fraîchement préparées par l'acide carbonique.

Nouvel enduit ou peinture pour toitures de maison, carènes de navires, etc., par Lucas, rep. par Gudmann. — (Br. 283039. — 19 novembre 1898. — 15 février 1899.)
Objet du brevet. — Enduit formé de goudron, de litharge, d'ocre, de térébenthine, de kérosine et de carbonate de sodium, etc.
Description. — Goudron minéral, 300 litres ; huile de térébenthine, 15 ; kérosène ou benzène, 15 ; ocre, de préférence ocre gris, 3,500 kil. ; chlorure de sodium, 3,500 kil. ; carbonate de sodium, 3,500 kil. ; litharge, 1,750 kil. ; eau, 40 litres.

Procédé de conservation des matières siliceuses, argileuses, et calcaires, naturelles ou artificielles, par Dumas, rep. par Bert. — (Br. 282986. — 14 novembre 1898. — 10 février 1899.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner et à injecter les matériaux avec un mélange de bitume, brai et résine.
Description. — On prend : bitume naturel, 50 °/0 ; brai de goudron de houille, 45 °/0 ; résine, 5 °/0.

Procédé de fabrication de ciment nouveau brillant, par Borgolte, rep. par Chassevent. — (Br. 283380. — 28 novembre 1898. — 2 mars 1899.)
Objet du brevet. — Voici les matières qui entrent dans la composition de ce ciment : argile, marne, alumine, houille, hydrocarbure, pierre calcaire.
Description. — Pierre calcaire, 2 parties en poids ; argile, 1 partie ; marne argileuse, 1 partie ; alumine, 1 partie ; houille broyée, 1 partie. On ajoute 2 °/0 d'hydrocarbure. On moule en ajoutant de l'eau et on soumet à la cuisson à l'abri de l'air. Ce produit peut être mélangé de matières minérales brutes pulvérisées. — Ciment brillant : 2 parties d'argile brute pulvérisée, 2 parties de marne argileuse, 1 partie de grès pulvérisé ; marne schisteuse, micacée pulvérisée, 1 partie ; grès bigaré pulvérisé, 2 parties ; scorie de houille broyée, 2 parties.

Pierre artificielle incombustible, par Herbert, rep. par Assi et Genès. — (Br. 287104. — 22 mars 1899. — 28 juin 1899.)
Objet du brevet. — Pierre composée principalement de plâtre, de chlorure de magnésium et de matières de remplissage.
Description. — Dans 100 kilolitres d'eau on gâche 45 à 60 kilogrammes de plâtre bien calciné, finement broyé et additionné de préférence d'une certaine quantité de borax. On ajoute 164 kilogrammes

de chaux hydraulique pulvérisée et 10 à 20 grammes d'acide sulfurique à 60° Bé. On additionne de 10 à 20 % du poids de ce mélange de chlorure de magnésium ; on incorpore à la pâte obtenue 14 à 20 kilogrammes de sable, de scories, de sciure ou de débris de bois ou de liège, etc.

PRODUITS CHIMIQUES. — ÉLECTROCHIMIE

Procédé de production de l'acide chromique en partant des sels d'oxyde de chrome par oxydation au moyen de l'électrolyse, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 280089. — 26 juillet 1898. — 10 novembre 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer des solutions de sels d'oxyde de chrome, tels, par exemple, le sulfate dans l'acide sulfurique, alternativement comme liquide de cathode ou comme liquide d'anode, de manière que la solution d'oxyde de chrome résultant de l'acide chromique préalablement obtenu, ayant servi à une oxydation, soit employé du côté de la cathode, tandis que le liquide jusque-là à la cathode sera employé du côté de l'anode.

Nouveau traitement du carbure de calcium, par Bilbie et Drivet, rep. par Blum. — (Br. 281762. — 29 septembre 1898. — 29 décembre 1898.)

Objet du brevet. — Traitement du carbure par deux à cinq parties d'huile essentielle, puis par du pétrole rectifié, enfin, nouveau traitement par les huiles essentielles, pour rendre le carbure de calcium insensible à l'action de l'air.

Perfectionnements dans la fabrication des cyanures, des ferrocyanures et de leurs dérivés, par Gendre, rep. par Nauhardt. — (Br. 281967. — 6 octobre 1898. — 5 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Addition de carbonate alcalino-terreux à la matière première. Carbonate alcalin, azoture de bore et charbon suivant le procédé du brevet Moïse, n° 246587. Cette addition a pour but de transformer le borate alcalin en borate alcalino-terreux insoluble et facile à séparer de la masse.

Préparation d'acide borique avec récupération d'ammoniaque par traitement du borate alcalino-terreux ou alcalin pur ou mixte au moyen du chlorure d'ammonium (Invention Tixier), par Société Chenal, Ferron, Doulhet et Cie, rep. par Assi et Genès. — (Br. 281954. - 7 octobre 1898. — 5 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller le borate avec du chlorure d'ammonium ; l'acide borique est mis en liberté, l'ammoniaque se dégage et il se forme un chlorure.

Préparation du chlore avec obtention de sous-produits utilisables par l'action de l'oxygène sur le chlorure de calcium en présence de la silice ou d'un silicate (Invention Tixier), par Société Chenal, Doulhet, Ferron et Cie, rep. par Assi et Genès. — (Br. 281955. — 7 octobre 1898. — 5 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur l'équation suivante :

$$SiO^2 + O + CaCl^1 = SiO^3Ca + Cl^2.$$

Description. — On mélange la silice et le chlorure de manière à obtenir 1,5 à 2 de silice pour une partie de chlorure, on dessèche et on calcine en présence d'un courant d'air. Le rendement est de 90 % du chlore de chlorure. Si on prend un silicate alcalin, on ajoute ce silicate en proportion variable avec sa composition. On mélange avec le chlorure de calcium, dessèche et calcine.

Procédé de fabrication de l'oxyde d'étain, par Société dite Electricitats Gesellschaft Gelnhausen Mit Beschrankter Haftung, rep. par Chassevent. — (Br. 282014. — 8 octobre 1898. — 9 janvier 1899).

Objet du brevet. — Chauffer de l'étain pulvérisé dans un four à une température élevée en présence de l'air.

Procédé de préparation de la pipéridine ou de la dihydro-quinoléine, par Merk, rep. par Chassevent. — (Br. 282087. — 12 octobre 1898. — 10 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir la pipéridine par action de l'électricité sur la pyridine.

Description. — 10 kilogrammes de pyridine sont dissous dans 110 kilogrammes d'eau et 25 kilogrammes d'acide sulfurique pur à 66° Bé. Soumettre à un courant d'intensité moyenne, employer des électrodes en plomb.

Procédé perfectionné pour la frabrication du blanc de céruse, par Bailey, Hey et Cox, rep. par Chassevent. — (Br. 282150. — 14 octobre 1898. — 12 janvier 1898).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant entre du plomb fondu servant d'électrode et une électrode en charbon, les gaz voulus (CO^2) étant amenés à la surface du plomb.

Procédé de stérilisation de l'eau potable à l'aide de peroxyde d'hydrogène et d'oxygène ozonisé, par Société dite Laboratoire Sauter (Société anonyme de Genève), rep par de Mestral. — (Br. 282152. — 14 octobre 1898. — 12 janvier 1899).

Objet du brevet. — Production d'eau oxygénée dans l'eau par action d'un sel alcalin acide sur un peroxyde alcalin. Dégagement de l'ozone par addition de permanganate, enfin destruction de l'excès de permanganate par l'hyposulfite, neutralisation de l'excès de sel acide par un bicarbonate.

Perfectionnements aux procédés pour la fabrication des carbures métalliques, par Diesler et Dieckmann, rep. par Danzer. — (Br. 282257. — 19 octobre 1898. — 16 janvier 1899).

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les carbonates métalliques en poudre, à les mélanger avec du carbone pulvérisé, comprimer en petits cubes placés dans une cornue où on fait le vide, puis remplir d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone jusqu'à 2 atmosphères. Chauffer intérieurement et extérieurement pour distiller. La chaleur intérieure est produite par un courant électrique.

Fabrication de divers produits chimiques en partant de l'acétylène, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 282530. — 24 octobre 1898. — 20 janvier 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acétylène par l'acide sulfurique ; il se produit de l'aldéhyde disulfonique

$$\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \!\!> C - CH \!\!< \begin{matrix} SO^3H \\ SO^3H \end{matrix} .$$

Description. — On fait arriver un courant de gaz acétylène sur 20 kilogrammes d'acide sulfurique contenant 50 % d'anhydride à une température de 35 à 40°. Quand 1 kilogramme d'acétylène a été absorbé, on jette sur une grande quantité d'eau glacée, pour empêcher l'échauffement. On sature par le carbonate de baryum, puis on filtre, évapore et obtient le sel de l'acide aldéhyde disulfonique, que l'on peut transformer en d'autres sels. Cet acide, par hydratation, donne de l'acide formique et de l'acide méthane disulfurique. Pour cela, on fait bouillir une demi-heure 1 kilogramme de sel barytique dissous dans 50 litres d'eau et additionne d'un excès de lait de chaux. On acidule ensuite, et on distille pour obtenir l'acide formique.

Procédé de préparation d'éthers phénoliques basiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 282879. — 9 novembre 1898. — 8 février 1899.)

Objet du brevet. — Combinaisons d'éthers phénoliques des acides substitués halogénés avec les amines secondaires.

Description. Exemple. — 50 parties de gaiacol, 230 d'acide monochloracétique, 100 parties de pyridine. On ajoute en refroidissant 65 parties d'oxychlorure de phosphore et on chauffe 24 heures au bain-marie. Après refroidissement, le produit est versé dans l'eau. Le nouveau composé est cristallisé en aiguilles blanches fusibles à 58°-60° C. — A 45 parties de ce corps on ajoute, en agitant, 35 parties de diéthylamine ; une vive réaction se produit bientôt. Au bout de 2 heures, la masse est reprise par l'eau, et du carbonate, etc. On sépare le nouveau corps par l'éther. Le diéthylglycocolle gaiacol ainsi obtenu fond à 208° et cristallise en petites aiguilles blanches de la solution alcoolique additionnée d'éther.

Procédé d'extraction d'acides silicique et fluosilicique purifiés des lessives formées par le lavage du graphite à l'aide d'acide fluorhydrique aqueux, par Douglas, rep. par Nauhart. — (Br. 282982. — 14 novembre 1898. — 10 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à la distillation le mélange de combinaisons solides de fluor provenant de l'action de l'acide fluorhydrique aqueux sur le graphite impur.

Procédé de fabrication de l'acide stannique, par Compagnie générale d'électricité, accumulateurs Pulvis, rep. par de Mestral. — (Br. 283092. — 16 novembre 1898. — 16 février 1899.)

Objet du brevet. — Action de l'air sur l'étain chauffé.

Perfectionnement dans l'électrolyse de la carnallite, par Hilberg, rep. par Matray. — (Br. 283154. — 18 novembre 1898. — 18 février 1899.)

Objet du brevet. — Addition de fondant tel que fluorure de calcium ou de carbonate de chaux.

Fabrication industrielle de l'acide sulfurique ou des sulfates par électrolyse du sulfate de soude avec production simultanée de soude caustique, par Cotta et Palas, Grand chemin de Toulon à Marseille. — (Br. 283323. — 22 novembre 1898. — 25 février 1899.)

Objet du brevet. — Aucun détail. Le brevet indique simplement que l'on pourrait faire de l'acide sulfurique par le procédé désigné, mais il ne donne pas d'indications pratiques.

Procédé de fabrication du bichromate de soude, par Société Wedekind et C°, rep. par Chassevent. — (Br. 283420. — 26 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la solution chromée obtenue par fusion des minerais de chrome évaporée en consistance pâteuse par de l'acide sulfurique à 60°-66° Bé. Le sulfate de soude qui est insoluble dans une solution de bichromate se sépare, on l'enlève et on obtient le bichromate pur et sec. La solution doit marquer 1,795 pour que la séparation se fasse bien.

Procédé perfectionné de traitement des algues en vue d'en retirer des produits de valeur, par Krefting, rep. par Mennons et Thierry. — (Br. 283432. — 26 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Traitement des algues par des liqueurs alcalines ou acides faibles à 2 ou 3 % (Voir brevet n° 260634 du 6 octobre 1896).

Procédé perfectionné de traitement des algues en vue d'en tirer des produits de valeur, par Krefting, rep. par Mennons et Thierry. — (Br. 283433. — 26 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de l'hypochlorite des algues lavées à l'acide.

Procédé de fabrication des chlorates de potassium et de sodium, ainsi que des hypochlorites de potasse et de soude par électrolyse, par Landolt, rep. par Brandon. — (Br. 283737. — 6 décembre 1898. — 10 mars 1899.)

Objet du brevet. — Addition de 1,5 à 3 pour mille de chlorure de calcium à l'électrolyte. La cathode est en fer et l'anode en platine ; il se dépose de la chaux, ce qui empêche la réduction du chlorate.

Procédé de fabrication du sulfate de cuivre et autres sulfates métalliques, par Palas et Cotta, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283931 — 12 décembre 1898. — 17 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'électrolyse d'un sulfate alcalin au moyen d'un appareil à deux compartiments séparés par un diaphragme et dont la cathode est en fer et l'anode en cuivre. Le courant est de 2,5 à 3 volts. La solution est chauffée à 70° C et marque 25° Bé.

Procédé de fabrication de la paraxanthine, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283932. — 12 décembre 1898. — 17 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer la paraxanthine en partant de la caféine, en chauffant cette dernière avec environ la quantité équimoléculaire de pentachlorure de phosphore pour la faire passer à l'état de dichloro (3 : 8) caféine ; puis à transformer ce dernier corps en chloro (8) paraxanthine en traitant par l'eau, et à réduire ensuite en paraxanthine.

Description. — Chauffer en vase clos à 150-155° pendant 8 à 9 heures, 33 parties de chlorocaféïne desséchée avec 30 parties (1 1/2 mol.) de pentachlorure de phosphore et 100 parties en volume d'oxychlorure. On évapore dans le vide la solution. Redissoudre dans l'éther, puis après un repos prolongé on obtient une masse cristalline peu colorée que l'on broie avec un peu de benzol froid que l'on décante et que l'on redissout dans l'éther chaud. On obtient ainsi la dichloro (3 : 8) caféïne fusible à 144-145°5. Chauffée avec de l'alcool ou de l'eau elle perd de l'acide chlorhydrique et donne l'oxy (3) chloro (8) caféïne ou des dérivés. Pour préparer la chloroparaxanthine, on fait bouillir la chlorocaféïne avec 36 fois son poids d'eau jusqu'à ce que le dégagement de formaldéhyde ait pris fin. Elle fond à 281°, est facilement soluble dans l'alcool et l'eau bouillante. Pour obtenir la paraxanthine, on chauffe au bain-marie la chloroparaxanthine dans cinq fois son poids d'acide iodhydrique à 1,96 et un peu d'iodure de phosphonium en poudre. On évapore à sec et on reprend par l'eau. On dissout dans l'ammoniaque, puis on évapore à sec, on reprend par l'eau froide qui laisse la paraxanthine.

Procédé de préparation d'acide prussique au moyen des mélanges gazeux renfermant du cyanogène, par Bulb, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283968. — 13 décembre 1898. — 18 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le gaz dans l'acide sulfurique à 20 % pour retenir l'ammoniaque, s'il y en a, puis on fait arriver les gaz dans une colonne où coule en sens inverse de l'alcool. La solution alcoolique est traitée par une solution alcoolique alcaline, et distillée pour séparer l'alcool et obtenir le cyanure alcalin.

Procédé de fabrication de la crème de tartre à haut titre, par Martignier, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283969. — 13 décembre 1898. — 18 mars 1899.)

Objet du brevet. — Traiter la crème de tartre par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique de manière à décomposer le tartrate de chaux. Il se forme de l'acide tartrique qui reste en solution.

Procédé de purification de l'acide chlorhydrique, par Boulouvard, à Marseille. — (Br. 284139. — 15 décembre 1898. — 23 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer HCl gazeux à travers une couche de sable pour retenir l'acide sulfurique et le chlorure ferrique.

Perfectionnement au procédé de fabrication du benzène, de l'anthracène et d'autres polymères de l'anthracène, par Bradley et Jacobs, rep. par Nauhardt. — (Br. 284301. — 22 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce qu'un carbure chauffé avec un hydrate fusible donne naissance à un oxyde, à du benzène et à ses polymères.

Ainsi :

$$BaC^2 + Ba(HO)^2 = 2BaO + (C^2H^2)^x .$$

Perfectionnements aux procédés de préparation des sels solubles de baryum, par Bradley et Jacobs, rep. par Nauhardt. — (Br. 284302. — 22 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au four électrique un sel de baryum, par exemple de la barytine avec du carbone : 20 parties de sulfate, 4 parties de carbone. On obtient un produit contenant 60 % de baryte et 40 % environ de sulfure de baryum.

Perfectionnement aux procédés de fabrication des oxydes, par Bradley et Jacobs, rep. par Nauhardt. — (Br. 284303. — 22 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir les oxydes au moyen des carbures métalliques en utilisant la réaction suivante :

$$MC^2 + M(HO)^2 = 2MO + (C^2H^2)^x .$$

Nouveau produit industriel dénommé la « Séroline », par D. Richter, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284323. — 23 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Action de l'aldéhyde formique sur le sérum sanguin.

Description. — 2 à 15 parties de solution aqueuse de formol à 40 % sont ajoutées à 1000 parties de sérum sanguin. Liquide imputrescible qui, par évaporation, donne un produit flexible, élastique, transparent.

Procédé de fabrication des polysulfates, par Société Chemische Fabrik Rhenania, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284325. — 23 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de polysulfates par l'action de l'acide sulfurique sur des bisulfates.

Description. — Faire dissoudre dans une chaudière en fonte 100 parties de bisulfate dans 155 parties d'acide sulfurique à 60° Bé. On évapore l'eau, on a le polysulfate $H^3(SO^4)^2$, on laisse refroidir pro-

gressivement la masse cristalline. On peut appliquer ce polysulfate à la fabrication de l'acide nitrique à 95 %. On peut aussi l'employer à la préparation de l'acide acétique en mélangeant 100 parties de polysulfate avec 100 parties de pyrolignite de chaux.

Procédé de fabrication de l'acide borique, par Bigot, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 284589. — 17 novembre 1898. — 11 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication : 1° de l'acide borique et de l'ammoniaque par le traitement du borax par des sels ammoniacaux ; 2° du borax par le traitement du borate d'ammonium par le nitrate de sodium. Mélanger ensemble les produits suivant l'équation :

$$(AzH^4)^2SO^4 + CaB^2O^4 = (AzH^4)^2B^2O^4 + CaSO^4.$$

Description. — On chauffe de manière à ce que le borate d'ammonium soit complètement décomposé. On obtient une solution d'acide borique. Ou bien on traite la solution de borate d'ammonium par du nitrate de sodium en solution concentrée, il se forme du borax et du nitrate d'ammonium.

Procédé et appareil pour la fabrication de l'acide stannique, par Wossemann et Jœger, rep. par Augier. — (Br. 284627. — 3 janvier 1899. — 13 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver dans un four à oxydation chauffé à blanc de l'étain fondu, expulsé à travers un tube capillaire sous une pression de 60 kilogrammes et réduit à l'état de vapeur. Le four est chauffé à 1200°.

Procédé de fabrication d'une combinaison peroxydée de magnésium, par Wagnitz, rep. par Nauhardt. — (Br. 284751. — 9 janvier 1898. — 17 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'hydrate ou du carbonate de magnésium humecté, de manière à ce qu'il soit encore pulvérulent, avec du peroxyde de sodium en poudre, et refroidir pour éviter un trop fort échauffement.

Procédé de fabrication de l'oxyde de chrome, par Société Chemische Thermo-Industrie G. M. B. H., rep. par Assi et Genès. — (Br. 285357. — 27 janvier 1899. — 3 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire un chromate par le charbon en provoquant la réduction en un point par la production de la température d'inflammation, la réaction se propageant aux autres parties de la masse ou à celle qu'on ajoute, au moyen d'une masse d'inflammation composée de magnésium.

Description. — On prend 100 kilogrammes de bichromate qu'on mélange avec 15 kilogrammes de charbon de bois, et on introduit dans le mélange une boulette d'allumage composée de peroxyde de baryum et d'aluminium dont on provoque l'inflammation.

Procédé de fabrication des acides uriques alcoylés, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 285681. — 7 février 1899. — 15 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les acides oxyméthylènuriques et leurs dérivés alcoylés.

Description. Exemple. — L'acide méthyl (7) *urique.* — Faire dissoudre une partie d'acide oxyméthylène urique finement pulvérisé dans 25 parties en volume d'acide chlorhydrique fumant, puis, on introduit dans cette solution chauffée à 45° C 6 à 7 parties d'étain. On maintient à cette température jusqu'à ce que l'étain soit dissous en agitant de préférence simultanément. On chauffe au bain-marie autant que possible à siccité la solution incolore obtenue et l'on reprend par l'alcool à chaud.

2° *Acide diméthyl* (3,7) *urique.* — Faire dissoudre 1 partie d'acide méthyl (3) oxyméthylène urique dans 5 parties d'acide chlorhydrique fumant. On ajoute 5 à 6 parties d'étain. On laisse reposer dans un réfrigérant à eau glacée ; au bout de 20 heures environ, l'acide diméthyl urique 3,7 se sépare. Quand le dégagement d'hydrogène diminue on le ramène par l'acide chlorhydrique. Au bout de 40 heures, on sépare la solution de l'étain non dissous, on dilue avec de l'eau, et on verse par décantation les cristaux qui se sont séparés. On reprend les cristaux par l'ammoniaque ; on traite par du charbon, puis on précipite par l'acide chlorhydrique. Avec l'acide 1 : 3 diméthyloxyméthylène urique, on obtient l'hydroxycaféïne.

Procédé de fabrication des acides oxyméthylène uriques alcoylés, par Bœhringer et fils rep par Armengaud aîné. — (Br. 286013. — 17 février 1899. — 24 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir des radicaux alcooliques halogénés sur les sels alcalins des acides oxyméthylène urique et de leurs dérivés alcoylés ou sur les composés de l'acide urique contenant plus d'une molécule d'aldéhyde formique.

Description. — Dissoudre 15 parties d'acide oxyméthylène urique (7) dans 50 parties en volume de liqueur normale double de potasse caustique (1 1/4 mol.), et 50 parties d'eau en chauffant légèrement. Après refroidissement de cette solution, on y ajoute 53 parties d'iodure de méthyle et on chauffe à 80°-85° C en autoclave pendant 2 heures et agitant la masse. On laisse refroidir, on isole les cristaux formés et on évapore dans le vide pour obtenir le reste de l'acide méthyl (3), oxyméthylène (7) urique. On obtient d'une manière analogue le dérivé diméthyl.

Nouveau procédé de fabrication d'anhydride sulfureux et de ses dérivés, par Racine, rep. par Maulvault. — (Br. 286203. — 24 février 1899. — 29 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide sulfurique à 66° Bé avec des hydrocarbures ou du goudron.

Procédé pour séparer les matières étrangères, colorant plus ou moins les kaolins ou autres silicates argileux ou bien nuisant à leur emploi, par Propfe et Cie, rep. par Blétry. (Br. 286233. — 24 février 1899. — 30 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à laver les kaolins ou autres produits argileux avec des acides froids ou chauds.

Procédé de production des dérivés n-alcoylés de l'iminotriacétonamine et de produits de réduction en dérivant, par Pauly, rep. par Chassevent. — (Br. 286524. — 4 mars 1899. — 8 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ordinaire d'alcoylation.

Description. Exemple. — 1 partie d'iminotriacétonamine, 1 partie d'iodure de méthyle, 3 parties d'alcool méthylique sont mélangées, on laisse reposer 8 à 12 jours. On distille et on sépare le dérivé par les procédés connus.

Production d'une nouvelle combinaison de l'hexaméthylènetétramine, par Chemische Fabriken Vormals Weiler ter Meer, à Nerdingen s/R (Allemagne). — (Br. 286535. — 4 mars 1899. — 8 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la production de nouveaux corps à effets antiseptiques ou bactéricides à l'aide de l'hexaméthylènetétramine consistant à mélanger cette dernière avec des pyrrols halogénés ou des sulfacides aromatiques, tels quels ou sous forme halogénée.

Méthode de fabrication de la crème de tartre, par Gladysz, à Montredon (Bouches-du-Rhône). — (Br. 286765). — 14 mars 1899. — 16 juin 1899.)

Objet du brevet. — Addition de bisulfite à une solution chlorhydrique de bitartrate calcique, ou bien addition à une solution chlorhydrique saturée à froid d'un mélange de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse, de chaux hydratée en quantité équivalente à la potasse du mélange. Faire passer un courant d'acide sulfureux. Il se dépose du bitartrate de potassium.

Electrolyte pour bain au cyanure de potassium, par Dr Courant. — (Br. 286792. — 14 mars 1899. — 16 juin 1899.)

Objet du brevet. — Electrolyte constitué par du cyanure cupro-potassique traité par l'acide sulfureux, il se forme le sel

$$Cu^2Cy^2(4KCy)K^2SO^3.$$

Le cyanure cupro-potassique se prépare en dissolvant de l'oxydule de cuivre dans le cyanure de potassium.

Procédé de préparation de l'ammoniaque au moyen de gaz et de vapeurs, par Teichmann, rep. par Thirion. — (Br. 286819. — 14 mars 1899. — 19 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à absorber le gaz ammoniac au moyen de sels, tels que le chlorure de zinc.

Procédé de préparation des cyanures, par Dziuck, rep. par Tailfer. — (Br. 286828. — 15 mars 1899. — 19 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer de l'azote sur des carbures alcalino-terreux ou de magnésium à une température de 1300° à 3000°.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide acétique au moyen des lessives brutes d'acétate de chaux, par Société Actiengesellschaft fur Treber Trocknung, rep. par Matray. — (Br. 286967. — 18 mars 1899. — 23 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les lessives brutes d'acétate de chaux, de chlorure de calcium qui précipite l'acétate à l'état de sel double, puis à purifier par action centrifuge et à distiller avec un acide approprié, l'acide chlorhydrique, par exemple.

Perfectionnement à la préparation industrielle de M. Cy, par Sarcia, rep. pas Assi et Genès. — (Br. 286960, — 18 mars 1899. — 23 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, par exemple, dans la fabrication du cyanure de potassium, à faire agir l'acide cyanhydrique sur la potasse fondue anhydre.

Perfectionnements apportés aux électrolyseurs pour le traitement des sels solubles et particulièrement des chlorures alcalins, par Société dite la Volta, Société anonyme lyonnaise de l'industrie électro-chimique, rep. par Thirion. — (Br. 286923. — 17 mars 1899. — 22 juin 1899.)

Objet du brevet. — Perfectionnements apportés aux électrolyseurs employés dans le traitement des sels solubles et particulièrement du chlorure, système Outhenin-Chalandre, fils et Cie, Louis Colas et Jules Gérard, consistant à annuler les réactions secondaires produites dans les électrolyseurs en combinant les différents gaz qui se dégagent des compartiments anodiques et cathodiques et à réintroduire ces gaz ainsi combinés dans l'électrolyseur. Ainsi l'hydrogène produit est reçu sous une cloche ou arrive une partie du chlore, et l'acide chlorhydrique formé est ramené dans l'électrolyseur.

Utilisation industrielle du bisulfate de soude, par Maissin, au Moulin-Blanc, en Kilecq-Kerhuon, par Brest (Finistère). — (Br. 286983. — 20 mars 1899. — 23 juin 1899.)

Objet du brevet. — Fusion du bisulfate avec le kaolin grillé ou non.

Nouveau procédé de chauffage électrique de substances difficilement fusibles, pulvérulentes ou compactes, par Borchers, rep. par Matray. — (Br. 287010. — 20 mars 1899. — 26 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par l'introduction des matières à traiter entre des électrodes de forme et de disposition appropriées, de façon à les intercaler dans le courant comme résistance à

l'effet de leur faire subir un chauffage progressif avant leur entrée dans la zone de l'arc ; 2° par l'emploi d'un four caractérisé par la disposition en pente d'un pôle de charbon à épaisseur diminuant vers l'extrémité et en angle par rapport à un autre pôle de charbon mobile, tandis que la matière en traitement disposée sur le premier pôle avance graduellement et est intercalée dans le courant comme résistance d'épaisseur décroissante vers l'extrémité la plus épaisse ; 3° par la production d'un mouvement de va-et-vient produisant l'avancement progressif de la matière.

Procédé pour fabriquer une composition homogène de corne avec les rognures et la sciure de corne, par Bierich, rep. par Augier. — (Br. 287164. — 24 mars 1899. — 30 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les rognures bien nettoyées à une pression de 100 atmosphères pendant 20 minutes au plus, à la température de 20° C, avec des alcalis, de la glycérine, du chromate, etc., et à l'abri de l'air.

Procédé de décomposition physiologique des levures par la transformation des composants obtenus en produits industriels, par Van Lœer, rep. par Bert. — (Br. 287370. — 30 mars 1899. — 6 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à abandonner la levure additionnée de 20 % au moins de chlorure de sodium à la décomposition physiologique pendant 10 à 15 heures. Cette opération produit de l'alcool ; 2° de la levure ayant son pouvoir fermentatif convenable et susceptible d'être transportée. 3° un agent inversif des solutions sucrées produisant des solutions interverties pures ; 4° des sous-produits contenant des matières protéiques.

Procédé de traitement préparatoire de la cellulose en vue de sa dissolution directe, par Fremery et Urban, rep. par Chassevent. — (Br. 286925. — 17 mars 1899. — 22 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, soit à soumettre d'abord la cellulose à un blanchiment plus ou moins énergique, soit au parcheminage ou à l'action de l'acide sulfurique à 3 %, sécher, puis à la dissoudre dans le réactif de Schweitzer ou le chlorure de zinc. La solution est plus rapide et plus considérable.

TEINTURE. — APPRET ET IMPRESSION

Procédé pour produire sur la fibre préparée ou non avec des phénols les combinaisons du tannin d'antimoine ou de chrome de matières colorantes contenant le groupe quinoneimide en partant de leurs composants par voie d'impression. Cert. d'add. au brevet pris le 31 mars 1898, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 276555. — 3 octobre 1898. — 5 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Les matières colorantes du brevet du 31 mars 1898 ne résistent pas suffisamment pour certains articles à l'action des solutions bouillantes de savons neutres ou alcalins, car les laques sont décomposées et transformées en substances teignant faiblement. Pour remédier à ces inconvénients, on prend les éthers monoalcoylés méthylique, éthylique ou benzylique des dioxybenzènes ou dioxynaphtalines.

Description. Exemple. — *a*) 184 grammes de chlorure de nitrosodiméthylaniline sont mélangés avec 480 grammes d'épaississant acide d'amidon et 16 grammes de glycérine ; *b*) 20 grammes d'éther monométhylique de la dioxynaphtaline 2 : 7 sont dissous dans 300 centimètres cubes d'acide acétique ; *c*) 6,4 grammes d'acide acétique sont dissous dans 144 centimètres cubes d'eau. On mélange avec *b* et *c* additionnés de 16 grammes de solution de tannin à 1 : 1. On imprime sur étoffe blanchie préparée convenablement avec un peu de carbonate de soude. On passe l'étoffe au vaporisage pendant trois minutes et l'on traite ensuite comme d'habitude au bain-marie fixateur ; on lave, savonne.

Perfectionnements apportés à la production de colorations noires sur la fibre au moyen de bains de campêche, par Kalle et Cᵒ, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 282383. — 24 octobre 1898. — 20 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Teinture des tissus avec colorant au campêche et au sulfate de fer avec ou sans acide, puis passage en bain de nitrite.

Description. — Imprimer les tissus avec 110 grammes d'extrait de campêche, 70 de vitriol, 14 d'acide tartrique, 446 grammes d'eau. Ensuite imprimer par-dessus avec 150 grammes de solution de nitrite, 290 grammes de gomme anglaise, 360 grammes d'eau, passer à la vapeur trois minutes. On peut opérer inversement ; 2° 110 grammes extrait de campêche, 70 grammes de vitriol, 360 gomme anglaise, 460 grammes d'eau, faire sécher, passer en solution de nitrite, maintenue de préférence à l'ébullition, puis on lave et savonne.

Procédé de teinture des cheveux et poils, par Société Actien Gesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 283406. — 25 novembre 1898. — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Emploi de solutions contenant de 0,50 gramme à 2 grammes d'orthoamidophénol.

Mordançage du coton et d'autres fibres végétales au moyen du bisulfite de chrome, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 283477. — 28 novembre 1898. — 2 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la marchandise par une solution de bisulfite de chrome, puis à passer dans une solution de carbonate ou de bicarbonate de sodium, de potassium ou de phosphate de sodium, etc.

Description. Exemple. — Après avoir cuit et laisser en repos quelques heures, de préférence la nuit, 100 kilogrammes de coton en fil dans une solution de bisulfite de chrome à 50° Bé., on tord, passe au centrifuge, puis sans séchage préalable on passe pendant dix à quinze minutes dans un bain à environ

60° C contenant, par litre d'eau, 3 grammes de carbonate, on passe au centrifuge, puis on traite ensuite par une solution de 100 grammes d'huile pour rouge d'Andrinople. La solution de bisulfite peut resservir après avoir été ramenée au titre.

Nouveau traitement du coton pour lui donner l'aspect de la soie, par Gros et Bourrat, rep. par Bert. — (Br. 283587. — 1er décembre 1898. — 6 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tordre le coton sortant des cardes, du banc à broches, etc., puis à le merceriser sous tension, sécher, détordre et terminer les opérations de filature.

Procédé d'adoucissage des laines chlorées, bromées ou iodées, irrétrécissables, par Florin et Lagoche, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 284040. — 14 décembre 1898. — 21 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les laines chlorées, etc., par un sel tel que carbonate, oxalate, acétate.

Description. Exemple. — On fait un bain avec 125 °/0 d'acétate d'alumine, à 10° Bé. On peut chauffer plus ou moins le bain, on y plonge la laine pendant un temps relativement court et on lave.

Procédé pour la préparation de nouveaux colorants sur fibre, par Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284226. — 30 novembre 1898. — 7 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le tissu d'une amine, phénol, etc., diazotables, puis à diazoter.

Desription. Exemple. — *Rouge vif et jaunâtre* : 20 grammes de nitraniline, 32 grammes de naphtol, 70 grammes acide tartrique, 200 grammes d'acide acétique glacial, mélanger avec épaississant, diazoter, laver et savonner ; 2° *Rouge-bleuâtre* : 30 grammes de xylidine, 40 grammes de naphtol, 20 grammes d'acide tartrique, 360 british gum, 485 acide acétique, 50 grammes d'eau ; 3° *Brun-foncé* : 15 grammes benzidine, 34 naphtol, 10 acide tartrique, 360 british gum, 581 acide acétique à 1.1. Avec 20 grammes de dianisidine au lieu de benzidine, on obtient le bleu indigo ; 4° *Rouge-bleuâtre* : 5 grammes naphtol, 0,5 acide tartrique, 50 acide acétique, 94,5 d'épaississant.

Procédé de fabrication de l'indigo sur fibre, par Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284324. — 23 décembre 1898. — 29 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mêler d'abord le sel d'indigo à de l'épaississant, ajouter une solution de soude caustique en agitant constamment et en refroidissant en cas de besoin, à imprimer ensuite le tissu avec la couleur d'impression ainsi obtenue, sécher et soumettre à un vaporisage, laver ; en ajoutant à la couleur d'impression encore un autre réducteur, on peut diminuer le temps de vaporisage.

Description. — 3 kilogrammes d'épaississant (gomme anglaise), 15 grammes de sel d'indigo ; ajouter lentement et en refroidissant 5.5 de soude caustique à 40° Bé. ; imprimer, sécher, vaporiser quarante minutes ; aciduler, laver. Teinte bleu-rougeâtre très pure. Si on additionne de 0,1 de sucre de raisin le vaporisage ne dure qu'une demi heure.

Innovation dans les apprêts, par Dr Gassemann, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 284194. — 23 janvier 1899. — 28 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer des colloïdes coagulables à la chaleur seule ou au vaporisage seul, à sécher, vaporiser ; ou des colloïdes coagulables par l'aldéhyde formique en séchant et insolubilisant l'apprêt par l'aldéhyde en solution ou en vapeur ; ou des colloïdes coagulables par l'aldéhyde formique en présence d'aldéhyde bisulfité ou ammoniacal, séchant ou vaporisant.

Description. Exemple I. — Foularder le tissu dans une solution d'albumine à 1/10, sécher à basse température, décatir, sécher l'apprêt insoluble ; 2° Foularder le tissu dans la colle de gélatine à 1/10, puis passer dans la formaldéhyde à 1 ou 2 °/0, foularder au large, sécher, décatir, etc. ; 3° On peut imprégner les tissus de formaldéhyde, foularder dans le liquide gélatineux à 1/10 et décatir dans des vapeurs d'aldéhyde ; 4° Masse d'apprêt faite avec 10 kilogrammes de colle à 30 °/0, 1 kilogramme de formaldéhyde bisulfitée, solution (I), ou hexaméthylène, solution (II), 0,5 de carbonate de sodium anhydre, 0,25 de glycérine, 30 litres d'eau, foularder, puis sécher à basse température, puis à 80° C ; vaporiser.

Solution (I), 8 kilogrammes de formaldéhyde à 40 °/0, 10 kilogrammes bisulfite à 30° Bé.

Solution (II), 8 kilogrammes aldéhyde formique à 40 °/0, 10 kilogrammes d'ammoniaque concentrée.

Procédé de décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisation du coton, par Société Badische Anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 286961. — 18 mars 1899. — 23 juin.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le tissu mi-soie à l'action de glucose et d'alcalis caustiques, soit dans un bain unique, soit successivement dans des bains séparés.

Description. — 700 parties en poids de lessive de soude à 40° B, 200 parties d'eau, 300 parties glucose. On passe la mi-soie humectée dans ce bain ; il suffit d'un traitement de 5 à 10 minutes à la température ordinaire pour arriver au décreusage complet. Le traitement ultérieur se fait comme pour la soie grège cuite avec une lessive de savon, c'est-à dire qu'on rince et acidule comme d'habitude.

Emploi du trioxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment, par Jean, chimiste, 17, rue Gambetta, à Lille (Nord).

Objet du brevet. — Procédé basé sur la réaction :

$$Mn^2O^7 + 5HO^2 = 2MnO + 5HO^3.$$

Description. — 1° Préparation du bain de permanganate que l'on décompose par l'acide sulfurique en quantité calculée ; 2° Immersion de la matière durant un quart d'heure à 20 minutes ; 3° Immersion en bain d'eau oxygénée ; 4° Lavage et lessivage.

Procédé de production de teintes noires sur laine au moyen de colorants secondaires, disazoïques, dérivés de l'acide o-amido-phénol-p-sulfonique, par Société Badische Anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 287202. — 25 mars 1898. — 30 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des teintes résistant aux alcalis, aux acides, au lavage et à la lumière au moyen de colorants secondaires disazoïques formés d'acide o-amidophénol-sulfonique (para) comme composant initial, d'α-naphtylamine, en position médiane, et d'acide naphtol ou dioxynaphtalinesulfonique comme composé final. On teint, pour cela, de la manière habituelle, la fibre des dits colorants et on soumet à un traitement aux chromates ou aux mélanges de chromates et de sels d'oxyde de chrome.

Description. Exemple. — Faire bouillir pendant 1/4 d'heure 30 kilogrammes de mérinos dans un bain neutre de 900 litres d'eau, 1,5 kil. de sulfate de soude et 1.5 kil. du colorant formé avec acide o-amidophénolparasulfonique, α-naphtylamine et acide β_1 naphtol-β_3-sulfonique. Ensuite, on ajoute, en quatre portions et à intervalles d'un quart d'heure, 2 kilogrammes de bisulfate de soude, que l'on peut remplacer en tout ou en partie par de l'acide acétique ou autre acide. Après épuisement du bain, ajouter 0,600 kil. de bichromate de potasse, maintenir en ébullition pendant une demi-heure : le traitement au bichromate peut avoir lieu en bain séparé. On rince, etc.

Procédé et appareil pour le fixage de couleurs d'origine quelconque sur la fibre au moyen de formaldéhyde libre et de colle de caséine, etc., par Baruch, rep. par Caron. — (Br. 287431. — 1er avril 1899. — 8 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aldéhyde à l'état gazeux sur la matière traitée par le colorant, etc. Ainsi, un tissu préparé au noir d'aniline peut être imprimé avec une couleur d'après la formule ci-après et soumis à l'action de la vapeur dans le Mather Platt en y introduisant en même temps la formaldéhyde gazeuse, ensuite au lavage et au rinçage.

Description. Exemple. — 150 grammes de rhodamine, 350 grammes de glycérine, 1 750 d'eau, 6 250 de pâte à zinc, 1 800 solution de colle à 1/20.

Exemple de la pâte à zinc à employer : 18 kilogrammes blanc de zinc, 4 kilogrammes d'eau, 3 kilogrammes de glycérine, 3 kilogrammes d'huile, 22 kilogrammes adragante épaississant à 60 pour mille, 22 kilogrammes d'amidon, 2,150 kil. d'eau

Nouveau procédé d'application des colorants substantifs sulfurés, par Société anonyme de produits chimiques et de matières colorantes de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 287461. — 1er avril 1899. — 8 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Nous allons formuler pour la fixation des colorants sulfurés directs.

Description. — 1° 3 % de chlorure de cuivre ou la quantité correspondante d'un sel de cuivre autre que le sulfate ; maintenir pendant une demi-heure à une heure à 90° C ; 2° 2 à 3 % de chlorure de cuivre ; 1 à 2 % de bichromate ; maintenir à 90-95° pendant une demi-heure.

VIN. — ALCOOL. — ÉTHER

Procédé permettant la fermentation industrielle des jus riches de betteraves, ou tous liquides similaires en vue d'obtenir des flegmes sans odeur ou goût décelant leur origine, par Sorel, rep. par de Mestral. — (Br. 286465. — 2 mars 1899. — 6 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire, par diffusion à chaud, des jus concentrés acidifiés légèrement ou non, à les chauffer au voisinage de 100° C. en insufflant de l'air pour entraîner les matières volatiles, et à faire fermenter.

Procédé permettant de ralentir la fermentation des jus de pommes, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis (Invention Rosenstiehl), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 285215. — 3 décembre 1898. — 10 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce que les levures alcooliques s'affaiblissent par culture sur du jus de pommes stérilisé.

SUCRE

Procédé d'épuration et de décoloration des solutions sucrées et autres liquides colorés, par Société Ranson's Sugar Process Limited, rep. par Thirion. — (Br. 282017. — 8 octobre 1898. — 9 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser, pour la décoloration des jus sucrés, simultanément l'acide hydrosulfureux et les sels solubles d'étain ou de zinc, etc. Emploi d'une pâte aussi ténue que possible obtenue par des moyens chimiques, notamment l'électrolyse ou par voie mécanique, et conservée sous l'eau et à l'abri de l'air, le produit sulfité et le degré de sulfitisation étant variables avec la nature des produits à traiter. On ajoute la pâte à la matière, il se produit de l'acide hydrosulfureux et du sulfite d'étain qui se décompose en acide sulfureux et oxyde d'étain ; il se forme même du sulfure ; on chauffe pour activer la décomposition.

Procédé d'épuration des jus de diffusion, par Miezyslaw Dabrowski et Kaczmarkiewicz, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 286642. — 8 mars 1899. — 13 juin 1899.)

Objet du brevt. — Procédé consistant à additionner les jus de 1 % au plus de carbonate de chaux en poudre ou d'un lait de chaux, jusqu'à 0,07 d'alcalinité ; 0,10 à 0,25 % de chaux suffit ; à chauffer à 80°, à filtrer et à soumettre à une simple ou double carbonatation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

SUCRE

Procédé pour l'obtention de sucre cristallisé et de mélasse dans le traitement des betteraves, par Zavadski, directeur de sucrerie, à Starosinjawa Podolien (Russie), rep. par Thirion. — (Br. 287181. — 24 mars 1899. — 30 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on sépare l'égout de la masse d'extraction en deux parties On évapore le premier sirop vert qui s'égoutte sur preuve au filet dans des caisses pourvues d'agitateurs et on dissout le sucre jaune qui en résulte dans l'autre partie de l'égout avec addition de jus clair. On sulfite jusqu'à acidité de 0,015 à 0,025 le sirop obtenu marquant 40° à 50° B., ce qui le rend très clair et très fluide. On l'ajoutera alors au jus de la seconde saturation avant d'avoir passé par le filtre-presse. L'acidité du sirop est saturée par la teneur en chaux des jus à saturation. Le mélange de jus clair avec le sirop ainsi obtenu est alors traité dans la troisième saturation, puis travaillé ultérieurement de la manière connue pour donner une excellente masse dont le traitement est très facile et qui donne un sucre de bel aspect.

Procédé de séparation des cristaux de sucre des sirops pendant la cuite, par Zycienski, Karnicki et Cohn, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 287563. — 6 avril 1899 — 11 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Appareil destiné à séparer les cristaux de sucre des sirops pendant la cuite et dans le vide au fur et à mesure qu'ils se produisent. Cet appareil est constitué par un récipient fermé hermétiquement et dans lequel se trouve un espace annulaire formé par deux cylindres perforés et dans lequel les cristaux de grosseur convenable sont retenus lors du passage des sirops à travers l'appareil qui est relié à l'appareil à cuite. Les sirops ainsi séparés des cristaux sont concentrés à nouveau et repassés à travers l'espace annulaire.

Saccharification de l'amidon et de ses congénères ainsi que des matières amylacées, de la cellulose, par Classen, rep. par Josse. — (Br. 284646. — 3 janvier 1899. — 13 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les matières en question à 145-150° C. sous 10 atmosphères de pression jusqu'à transformation complète en sucre, et à décolorer au noir animal.

SUBSTANCES ORGANIQUES, ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé pour conserver les œufs, par Marx, rep. par Matray.

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les œufs avec un demi-litre de verre soluble, 5 grammes d'alun pulvérisé pour 4 litres d'eau.

Procédé pour la fabrication de produits alimentaires formés d'albumine soluble non coagulable par la chaleur et non peptonisée, par Classen, rep. par Josse. — (Br. 283593. — 1er décembre 1898. — 6 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la viande, bien dégraissée et privée de matières solubles par lavage à l'eau, à une température de 130° C. sous 50 atmosphères, à sec ou en présence de l'eau. La substance, s'il y a des produits amers, est reprise par l'eau, puis précipitée par l'alcool, puis redissoute et évaporée dans le vide.

Extrait de café sec et moyens propres à assurer sa conservation et la facilité de son emploi, par Boulé, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 286814. — 14 mars 1899. — 19 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le café torréfié par de l'éther à 66°, qui enlève la caféine que l'on met de côté, puis à traiter par de l'eau bouillante dans des appareils de diffusion comme pour le sucre. On évapore le liquide à sec, on moule, dans des moules garnis de sucre granulé, en morceaux présentant l'aspect de morceaux de sucre.

ENGRAIS. — TRAVAUX D'EXPLOITATION. — EAUX VANNES, etc.

Procédé de clarification des eaux d'égout et des eaux vannes quelconques contenant des matières azotées, par Société dite Allgemeine Stadtvereinigungs Gesellschaft Mit Beschrankter Haftung, rep. par Thirion. — (Br. 283458. — 28 novembre 1898 — 1er mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les eaux vannes vieilles d'un lait de chaux sans excès, 1/10000 ou 1/12000, puis à ajouter du sulfate de fer ou d'alumine. Le carbonate d'ammoniaque qui s'est formé pendant le vieillissement précipite l'alumine ou le fer.

Procédé pour la fabrication d'engrais au moyen de résidus industriels, par Wenck, rep. par Thirion. — (Br. 286637. — 8 mars 1899. — 12 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter du *Micrococcus nitrificans* à ces résidus.

Nouveau procédé pour rendre imputrescible l'urine en vue de son application à l'industrie et à l'agriculture, par Dobrownicki, rep. par Thirion. — (Br. 286121. — 28 février 1899. — 26 mai 1899.)

Objet du brevet. — Addition d'une quantité suffisante de chlorure de sodium à l'urine pour former la combinaison $CO(AzH^2)^2NaCl.H^2O$.

Poudre chimique dénommée « Phénicine » ayant des propriétés antiseptiques, désinfectantes, insecticides et fertilisantes pour toutes cultures, par Béteille et Bousquet, à Béziers. — (Br. 286866. — 20 mars 1899 — 20 juin 1899.)

Objet du brevet. — Mélange constitué principalement par du phénol additionné de produits divers, tels qu'acide picrique, naphtaline, etc.

I

Graisse de pétrole et élaïne	6 à 8 parties
Acide phénique	3 à 5 »
Acide picrique	50 à 100 »
Colorant	5 à 10 »
Carbonate de chaux	3 à 5 »

II

Kieselgühr	100 parties
Phénol	10 à 15 parties
Naphtaline	15 à 20 »
Glycérine	20 à 25 »
Colorant vert	25 à 50 »
Ammoniaque	3 à 5 »
Carbonate de soude	10 à 15 »

III

Phénol	500 à 1 000 parties
Gélatine	250 à 500 »
Glycérine	1 000 à 2 000 »
Colorant vert	25 à 20 »
Ammoniaque	3 à 5 »

Nouveau produit dit « Puknos » pour le traitement des maladies cryptogamiques de la vigne, par Pauly, chimiste, à Bordeaux, 131, rue d'Arès. — (Br. 287357. — 4 avril 1899. — 6 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Solution de chlorure d'argent dans l'hyposulfite de soude.

Description. — Chlorure d'argent, 10 grammes; hyposulfite de soude, 250; éosine, 0,10 gr.; eau, 1 litre. Verser 1 litre de cette solution dans 100 litres d'eau dans laquelle on a délayé 1 kilogramme de chaux. Projeter la préparation sur la vigne.

Poudre anticryptogamique et insecticide dénommée » Sublimior », par Claria, à Toulouse. — (Br. 287390. — 1er avril 1899. — 6 juillet 1899.)

Objet du brevet. — Mélange de bichlorure de mercure et de chlorure de cuivre additionné de talc pour faire une poudre qu'on additionne de soufre sublimé, de scories de déphosphoration et de phosphates métalliques du Creusot.

CORPS GRAS. — SAVON. — BOUGIE. — PARFUMERIE

Procédé de préparation de l' « Ionone » au moyen du citral et de l'acétone en utilisant le cyclocitral comme produit intermédiaire, par Strebel, chimiste à Francfort-s/M, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 282757 — 5 novembre 1898. — 2 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer le cyclocitral que l'on condense avec l'acétone pour préparer l'ionone. Pour cela, on fait l'acide citralidènecyanacétique que l'on transforme en cyclocitral, puis on condense ce dernier avec l'acétone.

Description. — On prépare l'acide citralidènecyanacétique en traitant 100 parties d'acide cyanacétique avec 300 parties d'eau, 80 parties de soude, 180 parties de citral dissous dans 180 parties d'alcool. L'acide fond à 121-122°. Bouilli 12 heures avec 80 parties d'acide sulfurique en volume et 600 parties d'eau, cet acide est transformé en son isomère cyclique. Pour obtenir le cyclocitral avec cet isomère sirupeux, on prend la quantité qui provient de 180 grammes de citral, on le met dans un appareil à reflux avec une petite quantité de lessive alcaline, puis on fait passer un énergique courant de vapeur d'eau en ajoutant peu à peu 200 parties de potasse. Le cyclocitral est entraîné avec la portion d'huile condensée distillant à 80-110° sous 15 millimètres. On peut encore chauffer au réfrigérant à reflux l'acide citralidènecyanacétique avec 300 parties de potasse caustique, 300 d'eau, 300 de xylène pendant 10 à 12 heures. On condense le cyclocitral de n'importe quelle façon avec l'acétone. Mais on peut opérer ainsi : 50 parties de cyclocitral, 100 parties d'acétone ordinaire, on ajoute une solution de 5 parties de sodium dissous dans une petite quantité d'alcool; on laisse 3 heures à la température ordinaire, et on isole le produit à la manière ordinaire.

Procédé d'extraction des matières grasses des laines, par Gruene. — (Br. 282617. — 2 novembre 1898. — 28 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Emploi d'un absorbant solide à chaud, tel que la terre d'infusoires.

Description. — On prend 1 000 parties de terre d'infusoires pour 6 000 kilogrammes de laine et on chauffe à 120° Fahrenheit.

Procédé permettant de rendre consistantes, pour les usages industriels, les huiles de toutes espèces, par Société Spalek et Cie, rep. par Bert. — (Br. 282654. — 3 novembre 1898. — 30 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Mélanger 100 parties en poids d'huile, 10 parties de suint, laisser fondre à 40-50° C. On ajoute 5 parties de lessive de soude caustique à 38° C. Chauffer pour saponifier.

Procédé pour teindre les cheveux et la barbe, par Onimus et Villedieu. — (Br. 283061. — 15 novembre 1898. — 15 février 1899.)

Objet du brevet. — Liquides constitués par du diamidophénol ou de la paraphénylènediamine et du bichromate.

Description. — *Pour le noir.* On prend 20 parties para-phénylènediamine et 5 parties de bichromate pulvérisé. — *Pour le châtain.* 5 parties de diamidophénol ; bichromate, 5 parties. — *Pour le blond rougeâtre.* Paraphénylènediamine, 2 ; bichromate, 1 ; diamidophénol, 10. — Pour le blond, délayer dans un peu d'eau le blond rougeâtre.

Procédé de préparation du santalol, par Société Heine et Cie, rep. par Matray. — (Br. 285317. — 26 janvier 1899. — 3 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller l'essence de santal avec des alcalis et à fractionner le produit distillé.

Description. — 6 kilogrammes d'essence de santal sont additionnés de 0,6 d'hydrate de potasse dans 2 kilogrammes d'alcool à 90° C. On laisse reposer, puis on fait bouillir 2 à 3 heures, on débarrasse de l'alcool et on fractionne dans le vide. L'essence bout entre 303-306° ; sa densité à 15° est 0,979-0,980 : elle est soluble dans 3 parties d'alcool à 70°, à + 20° C.

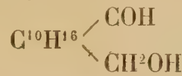
Procédé pour la production de dihydroionone et de ses homologues, par Krauth, rep. par Blétry. — (Br. 287065. — 21 mars 1899 — 20 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser avec de l'acétone, l'aldéhyde nommée, 2. 2. 6 triméthylcyclhexano-méthylal résultant du glycol produit par oxydation du cyclolinalolène par le permanganate

Description. — *Exemple :* On ajoute au mélange de 500 grammes de ladite aldéhyde, 500 grammes d'acétone et 500 grammes d'alcool, en refroidissant convenablement 50 grammes d'éthylate de sodium et 300 grammes d'alcool, et on laisse reposer quelque temps. On peut remplacer l'acétone par la méthyléthylacétone.

Procédé pour la production d'une terpénaldéhyde cyclique, par Krauth, rep. par Delpey, à Marseille. — Br. 284577. — 29 décembre 1898. — 10 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder le linalolène par le permanganate de potassium.



Description. — On prend 1000 grammes de linalolène, on étend à 5 litres d'eau et on ajoute goutte à goutte une solution à 1 % de permanganate de potassium jusqu'à ce qu'il y ait un atome d'oxygène pour une molécule de cyclolinalolène. On distille pour retirer le linalolène après neutralisation par l'acide sulfurique. On isole l'aldéhyde par les procédés connus.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRE. — CAOUTCHOUC. — PÉTROLE

Procédé de fabrication d'un cirage qui donne le lustre au cuir sans avoir besoin de le brosser après l'application, par Wachter et Zugt, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 282670. 3 novembre 1898. — 30 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Cirage composé de colle de mucilage, de lichen, d'huiles d'olive, de ricin, de poisson, de borax, et d'un colorant convenable.

Description. — A 350 grammes de colle dans 4 litres d'eau ajouter 50 grammes de lichen, 30 grammes d'huile d'olive, 15 grammes d'huile de ricin, 15 grammes d'huile de poisson, 60 grammes de borax et selon la couleur 30 grammes de nigrosine ou autre colorant, faire bouillir et réduire jusqu'en consistance voulue.

Procédé d'épuration et de traitement du pétrole brut et production de l'asphalte par le pétrole et ses dérivés, par Forward et Davidson. — (Br. 282830. — 4 octobre 1898. — 6 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de traiter le pétrole brut, le goudron de pétrole, ou une huile hydrocarbonée quelconque pour obtenir de l'asphalte, et consistant à soumettre le pétrole à l'action de l'acide sulfurique à raison de 5 à 20 %, puis à chauffer à 80-110° Fahrenheit à laisser reposer, enlever l'huile, recueillir la matière bitumineuse que l'on mélange avec de l'huile lourde dans une proportion variant de 25 à 75 %, puis à chauffer à température élevée.

Procédé de traitement du caoutchouc pourri ou autre, par Zingler, rep. par Brandon. — (Br. 283740. — 6 décembre 1898 — 10 mars 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le caoutchouc détérioré, oxydé, après lavage usuel, à l'action d'une des solutions suivantes :

Description. — 1° Pour 100 kilogrammes de caoutchouc, on prend environ 2,5 kil. d'émétique, 7,5 kil. ou davantage de tannin dissous dans 300 à 400 litres d'eau chaude à 100° environ ; 2° Pour la même quantité d'eau froide, environ 7,5 kil. tannin, 5 kilogrammes ou plus de sulfite de calcium ou autre : 3° 7,5 kil. de tannin, 2,5 kil. d'émétique et 2,5 kil. de sulfite pour la même quantité d'eau.

Vernis spécial pour l'aluminium, par Nauhardt. (Br. 284344. — 24 décembre 1898. — 30 mars 1899.)

Objet du brevet. — Vernis constitué par une dissolution de laque dans l'ammoniaque.

Description. — Dissoudre 100 parties de gomme laque dans 300 parties d'ammoniaque à l'ébullition pendant 1 heure environ. On étend ce vernis sur le métal bien décapé, puis on chauffe à l'étuve à 300° C.

Cire antiseptique et aseptique pour parquets, par Desmars, rep. par Fayollet. — (Br. 284603. — 20 décembre 1898. — 11 avril 1899.)

Objet du brevet. — Antiseptique composé de cire, de sublimé, d'acide chrysophanique, d'alun et de désinfectant sanitor.

Description. — On mélange : cire minérale, 50 kilogrammes; cire dite cérésine, 50; acide chrysophanique, 1 kilogramme; sublimé corrosif, 0,500 kil ; alun, 1 kilogramme, désinfectant sanitor, 1 500; on évapore à 100 kilogrammes.

Perfectionnement dans la colle et gélatine végétale, par Société Monkridge, rep. par Thirion. — (Br. 284734. — 7 janvier 1899. — 15 avril 1899.)

Objet du brevet. — Traitement de la racine de palmier noir par la chaleur dans l'eau acidulée après l'avoir soumise à l'action de la vapeur humide à 149° C.

Procédé pour extraire le caoutchouc de la gutta des végétaux qui le renferment, par Deiss, rep. par Faber. — (Br. 285901. - 14 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les substances végétales à caoutchouc par 5 °/₀ d'acide sulfurique pour détruire le ligneux sans toucher au caoutchouc, laver, passer sur un laminoir qu'on arrose d'eau chaude pour entraîner les ligneux, tandis que le caoutchouc s'agglutine.

Perfectionnements aux procédés pour la production du caoutchouc artificiel, par Sharps et Chaze, rep. par Augier. — (Br. 285705. — 8 février 1899. — 15 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre un mélange d'huile et de soufre à une température élevée.

Description. — *Exemple :* A de l'huile de lin on ajoute 10 °/₀ de soufre, et on chauffe en agitant jusqu'à solidification de la masse, c'est-à-dire jusqu'à 320° Fahrenheit environ Pour éliminer la glycérine (?), on ajoute à la matière une certaine quantité d'eau et on chauffe en vase clos à 320° Fahr. jusqu'à liquéfaction du mélange, on déshydrate ensuite. Pour transformer la vulcanite liquide en masse plastique, on chauffe avec 10 °/₀ de soufre à 320° Fahr Pour obtenir un produit plus solide, on soumet de nouveau à l'action de l'eau jusqu'à consistance sirupeuse et on ajoute 5 °/₀ de soufre après séparation de l'eau et chauffage à une température convenable.

Procédé de solidification du pétrole, par Hoffmann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 286568. — 6 mars 1899. — 9 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du pétrole à du savon et de la stéarine.

Description. — On prend 91 parties de pétrole, 7 parties de savon et 2 de stéarine.

Procédé pour élever le point de fusion des résines, des cires, du goudron, du brai, par Gentsch, rep. par Chassevent. — (Br. 286630. — 8 mars 1899. — 12 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire tomber goutte à goutte de l'eau sur le produit chauffé à 100°, ou de l'eau additionnée de carbonate de magnésie ou de magnésie hydratée.

Procédé de fabrication de vernis copal, par Société dite Aktien Gesellschaft für mechanische Holzbearbeitung rep. par Chassevent. — (Br. 286628. — 8 mars 1899. — 12 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exposer le copal à l'air pendant un à trois ans, puis à le dissoudre dans l'alcool pur. Cette opération a pour but de résinifier l'huile essentielle que contient le copal ; 2° Maintenir le copal pulvérisé pendant deux à trois semaines à une température de 45 à 60° C.

Procédé pour la fabrication d'une cire servant au graissage des courroies et autres analogues, par Kirschbaum, rep. par Blétry. — (Br. 287099. — 22 mars 1899. — 28 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire d'abord la résine de pin pendant une heure et demie, avec de l'alun jusqu'à ce qu'elle soit devenue blanchâtre ; puis à ajouter 640 grammes de cette résine à 300 grammes de talc et 360 grammes de cérésine, chauffer avec de l'huile de lin, de coton ou de laine, jusqu'à ce qu'elle soit devenue transparente.

PAPETERIE

Procédé de préparation du papyrus ou papier de riz propre à la fabrication des fleurs et des feuilles artificielles, par Société Martin. — (Br. 282996. — 14 novembre 1898. — 10 février 5899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper le papier de riz dans une des solutions suivantes.

Description. — Tremper d'abord le papier de riz dans : éther sulfurique, 100 grammes ; alcool bon goût, 150 grammes ; eau à 35° C.

Sécher les feuilles 24 heures entre deux doubles de flanelle; puis tremper dans eau tiède 1000 grammes, lanoline 40, éther sulfurique 120, sapocum (? 60, alcool bon goût 200 ;

Ou eau tiède 600, cire blanche 60, essence de térébenthine 400, sapocum 60 ;

Ou eau tiède 800, sapocum 60, vaseline 10 ;

Ou encore, huile de ricin 60, sapocum 60.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Procédé pour le dépilage des peaux, par Burton, rep. par Mennons. — (Br. 282430. — 27 octobre 1898. — 23 janvier 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action d'un courant électrique les peaux en présence d'un bain dépilatoire composé de chaux et de sulfure d'arsenic.

Description. — Placer pendant une heure les peaux dans un bain composé d'eau 264 litres, chaux vive 4,500 kil., arsenic rouge 45 kilogrammes, et faire passer un courant de 1 020 volts et de 30 à 75 ampères.

Procédé de tannage du cuir, par Roch, rep. par Kanter. — (Br. 283364. — 24 novembre 1898. — 28 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un cuir ciré brun et autre genre au moyen d'un tannage rapide au chrome et aux matières tannantes.

Description. — Faire un bain avec 15 litres d'eau, 2 kilogrammes de soude calcinée dissoute dans cinq litres d'eau. On mélange dans une grande cuve à moitié remplie d'eau à 30-35°, dans laquelle on a placé trente peaux nettoyées, etc. On traite ensuite avec une solution contenant 1 kilogramme d'oxyde de chrome dissous dans 5 litres d'acide chlorhydrique, mélangée avec de la soude jusqu'à saturation. On y met les peaux pendant une heure, puis on presse en bain de matières tannantes composé par peaux de 1/2 kilogramme de sumac, 1/4 de gambier, un deuxième bain fait avec 1/2 kilogramme de sumac, 1/5 de gambier et 1/2 kilogrammes de tan, enfin le troisième et le quatrième bain contiennent chacun 1 kilogramme de tan et 1/2 kilogramme de québracho.

Perfectionnements dans la préparation des cuirs ou peaux en vue du tannage et dans la composition des liquides servant à les traiter, par Holmès, rep. par de Mestral. — (Br. 283972. — 13 décembre 1898. — 13 mars 1899.)

Objet du brevet. — Traiter les peaux par un bain de 2 à 6° Bé. formé par un mélange de sulfure de sodium, 3 parties, et carbonate de chaux 1 partie.

Perfectionnements dans le tannage des cuirs et peaux, par Tullis, rep. par Delage. — (Br. 285424. — 30 janvier 1899. — 6 mai 1899.)

Objet du brevet. — Soumettre à l'action de l'aldéhyde acétique (?) sous n'importe quelle forme ; puis tanner avec les produits tannants, enfin soumettre à l'action du dit aldéhyde.

Nouveau cuir dit « Cuir compact homogène » et procédé pour le fabriquer, par Juillac, Gaucher et Marbec, rep. par Bouvret — (Br. 285834. — 13 février 1899. — 16 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux en tripes épilées et écharnées à l'action de la chaux pendant 25 à 30 jours, à les laver à l'eau pendant 2 à 3 jours, puis à les broyer toutes mouillées pour les réduire en pâte ; on passe sur les cylindres chauffés d'une presse hydraulique pour égaliser la pâte et on lamine.

Procédé perfectionné de tannage ou naturalisation des cuirs et peaux de toute nature, par Combret, rep. par Fayollet. — (Br. 286149. — 21 février 1899. — 26 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les cuirs à l'action constante, régulière et systématique de solutions d'aldéhyde formique avec des quantités déterminées d'acide libre, principalement d'acide acétique.

Description. — Pour 1000 litres d'eau, par exemple, on ajoute 1 litre d'aldéhyde et 10 litres d'acide au début de l'opération, puis successivement 9/2, 8/3, 7/4, 1/10 d'acide, c'est-à-dire un litre d'acide pour 10 litres d'aldéhyde.

Cuir artificiel et procédé pour le fabriquer, par Mörch, rep, par Leroy. — (286255. — 25 février 1899. — 30 mai 1899.)

Objet du brevet. — Prendre du chaume ou de la laine de maïs dégraissée, en faire un feutre et l'imprégner d'un mélange de colle de gélatine, de résine, de cire etc

Description. — On enduit la laine de maïs préparée avec le mélange suivant et chaud : Huile de lin cuite 50 parties, colophane 25, térébenthine 25, cire végétale 10, glycérine 10, colle forte 25, caséine dissoute dans une liqueur alcaline 50, borax 16, bichromate de potassium 10 parties.

Procédé de tannage rapide à l'acide picrique, par Wartenberger, rep. par Blétry. — (Br. 286607. — 7 mars 1899. — 12 juin 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer le cuir dans une solution contenant 1 partie d'acide picrique pour 70 parties d'eau, puis dans l'hyposulfite de soude pour rendre le cuir plus clair.

Procédé de tannage des cuirs et peaux et appareils pour servir à son application, par Société Curlings Tannery limited, rep. par Fayollet. — (Br. 286746. — 13 mars 1899. — 16 juin 1899).

Objet du brevet. — Procédé consistant à bien laver à une température de 18° à 20° C. les peaux épilées de manière à enlever toute la chaux, à employer de l'eau bien exempte de fer, puis à tremper les cuirs dans un bain composé d'extrait d'Angelica sylvestris (?) de Berberis dumit, de feuilles de Vaccinium myrtilus et d'Erica vulgaris. On dilue ces extraits, et on acidifie de manière à donner un gonflement voulu

Ce procédé tanne les cuirs lourds en 24 heures, et les cuirs légers en 40 minutes. On maintient en circulation constante pour assurer l'uniformité dans la composition du bain.

METALLURGIE. — FER ET ACIER

Traitement électrolytique des fontes de nickel et autres composés métalliques en liqueur neutre ou oxydante, par Le Verrier, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 283894. — 25 novembre 1898. — 28 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser la fonte de nickel en employant une anode en fonte et une cathode en nickel pur ou autre matière conductrice. Le nickel se dépose pur à l'anode, et le fer à la cathode à l'état d'oxyde hydraté. On emploie une liqueur étendue de chlorure de nickel saturée de chlorure de sodium. On peut assurer la peroxydation en ajoutant du chlorure de chaux.

Nouvelle fonte de fer et son procédé de fabrication, par Hufty et Caldwell, rep. par Armengaud aîné — (Br 283049. — 15 novembre 1898. — 15 février 1899).

Objet du brevet. — Nouvelle fonte malléable facile à étirer, souder, tremper et recuire, obtenue en chauffant une fonte de fer blanche à une température un peu supérieure à celle nécessaire à la solution ou à la dissociation des agglomérations moléculaires, et à maintenir cette température jusqu'à ce que la majeure partie du carbone combiné ait été transformé en carbone allotropique à l'état amorphe.

Procédé nouveau d'argenture directe de composés à base de fer connus sous les noms de ferro-nickel, acier-nickel et en général ferro-aciers et de leurs dérivés, par Société anonyme Ferro-nickel, rep. par Thirion. — (Br 283731. — 24 novembre 1898. — 28 février 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper le ferro-nickel dans les bains suivants composés d'une solution hydrargyrique et d'une solution azotique de nitrate d'argent.

Description. — Pour un litre de bain on prend : acide chlorhydrique 35 centimètres cubes, eau distillée 45 centimètres cubes, chlorure de sodium 100 grammes, carbonate sodique 50 grammes, bichlorure de mercure 6,50 gr.

On rince, puis on passe dans un second bain fait avec : eau 1 litre, bicarbonate de soude 201 grammes, on rince et on passe dans : acide nitrique (36° Bé) 1 litre, nitrate d'argent cristallisé 30 grammes.

On laisse dans ce bain au plus 12 heures.

Procédé de fabrication de ferro-chrome riche, par Héroult, chimiste à la Praz (Savoie), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 284525 · 30 décembre 1898. — 8 avril 1899.)

Objet du brevet. — Traitement de la chromite au four électrique en présence d'un fondant et de charbon, et chauffage de manière à volatiliser tout ou partie le fer.

Procédé pour produire des objets en métal directement du minerai de fer ou de minerais en alliage, par Niewerth à Berlin, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 284313. — 27 décembre 1898. — 5 avril 1899.)

Objet du brevet — Procédé consistant à pulvériser le minerai purifié, à additionner d'eau ou de goudron et de poussier de charbon, à couler la pâte dans le moule et chauffer. La réaction se produit dans le moule, et on n'a plus qu'à retirer l'objet.

Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier fondu au creuset propre à la confection des outils de toute espèce, par Danner, rep. par de Mestral. — (Br. 285605. — 4 février 1899. — 10 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du carbone par le procédé Darby, de manière à avoir un acier à 0,8 ou 2 de carbone, ou de fer doux exempt de manganèse, de silicium, de soufre, puis à affiner.

Fabrication directe du fer au moyen des minerais, par Thiel, rep. par Assi et Genès. — (Br. 285797. — 10 février 1899, 16 mai 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire un courant de gaz fortement réducteurs chauds dans le four à régénérateur au gaz, dans lequel se trouve un mélange de minerai, de charbon et de fondant.

Acier spécial et procédé de fabrication. par Société Générale des Aciers fins, rep. par Matray. — (Br. 287228. — 27 mars. — 1er juillet 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un acier spécial formé de fer, ferro-manganèse, ferro-silicium, d'aluminium et de ferro-chrome.

Description — On met la charge de fonte, et, menant l'opération à une allure très chaude, on amène le bain à une température telle qu'une éprouvette tirée à ce moment, martelée et amenée à une épaisseur d'environ 6 millimètres, puisse supporter après la trempe à l'eau un angle de pliage de 45° sans donner de criques à l'angle, on ajoute alors à la charge 6 % de ferro-manganèse et 3 % de ferro-silicium.

On coule d'abord dans la poche, au fond de laquelle se trouve de l'aluminium mélangé avec 7 à 10 centièmes pour cent de ferro-chrome pulvérisé, puis en lingots que l'on étire au pilon, et que l'on porte après à une température convenable pour déterminer le recuit.

L'acier résiste jusqu'à 105 kilogrammes par millimètre carré tout en conservant un allongement de 10 %.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

Table Générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

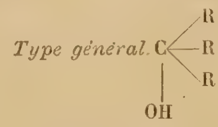
Pendant l'année 1899

C

COLORANTS ARTIFICIELS

Brevet concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture

CLASSE I. — *Colorants du triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane.*



Classe II. — *Phtaléines.*

Classe III. — *Colorants azoïques.*

Matières colorantes azoïques et polyazoïques dérivées de stilbène, par Geigy et Cie. p. 162. — Matières colorantes teignant la laine en jaune par Œhler. p. 164. — Production de matières colorantes p disazoïques. par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 164. — Manufacture d'acides sulfoniques de la série de la naphtaline et de matières colorantes dérivées, par Herz, p. 167. — Manufacture de colorants azoïques, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 170 — Perfectionnement dans la manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées. par Turner et Dean. p. 170. — Production de matières colorantes disazoïques secondaires, dérivées des nitroamidophénols sulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 172. — Manufacture de colorants azoïques et de matières nécessaires à leur production. par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 172. — Manufacture de colorants azoïques et de matières premières nécessaires à leur fabrication. par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 173. — Préparation d'une matière colorante azoïque jaune brun. par Meister Lucius et Brüning. p. 173. — Préparation d'une couleur substantive rouge tétrazoïque. par Levinstein et Cie, p. 173 — Matières colorantes vertes par Schering et Cie. p. 174. – Préparation d'une matière colorante teignant la laine en bleu-noir, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 174. — Matière colorante teignant la laine en jaune, par Œhler p. 175 — Matière colorante verte trisazoïque. par Geigy et Cie, p. 175. — Production de teintes solides sur la fibre de laine en partant des matières colorantes monoazoïques dérivées de l'acide picramique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 177. — Application des colorants azoïques et leur fixation sur fibres en teinture et en impression, par Société Ruch et Cie, p. 177.

Classe IV. — *Colorants anthracéniques.*

Préparation de polyoxyanthraquinones contenant du brome et des éthers sulfuriques dérivés par Bayer, p. 22. — Préparation d'acide dinitrodisulfo anthraflavique. par Meister, Lucius. p. 23. — Préparation d'acide diamido-i anthraflaviquedisulfonique, par Meister Lucius, p. 23. — Préparation de l'acide diamidodisulfo anthraflavique. par Meister. Lucius, p. 24 — Préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène, par Bayer. p. 25. — Matières colorantes teignant sur mordants dérivées des acides anthraflavique et isoanthraflavique, par Meister, Lucius, p. 30. — Préparation d'une couleur bleue pour laine au moyen de chrysamine. par Farbenfabriken Bayer. p. 73 — Couleurs bleues dérivées des acides dinitroanthrarufinedisulfonique ou dinitro chrysazinedisulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 73. — Préparation d'une couleur bleue au moyen de la p dinitrochrysazine, par Farbenfabriken Bayer p. 74 — Procédé pour hydroxyler par degré l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 77. — Préparation de colorants teignant sur mordants dérivés des nitroanthraquinones par Farbenfabriken Bayer, p. 79. — Procédé pour introduire les restes d'amines dans la molécule des acides nitro oxyanthraquinonesulfoniques, par Farbenfabriken Bayer, p. 81. — Procédé pour fixer le reste amine dans les oxyanthraquinones. par Farbenfabriken Bayer, p. 81 — Préparation d'un sulfoconjugué du vert de quinizarine. par Farbenfabriken Bayer p. 82 — Colorants de la série de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer. p. 85. — Nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 86 — Préparation d'une couleur bleue au moyen de la dibromdinitro anthrarufine, par Farbenfabriken Bayer p. 107 — Procédé pour fixer des groupes hydroxyles sur les dérivés anthraquinoniques, par Farbenfabriken Bayer. p. 107. — Préparation de matières colorantes bleues tirant sur mordants au moyen de la dinitroanthraquinone, par Badische Anilin und Sodafabrik p. 109. — Acides penta et hexaoxyanthraquinonedisulfoniques, par Farbwerke Meister, p. 116 — Préparation d'acides diamidodioxyanthraquinone disulfoniques, par Farbenfabriken Bayer. p. 154 — Nouveaux dérivés nitrés de la série anthracénique, par Farbenfabriken Bayer, p. 154. — Préparation d'acides trioxyanthraquinone sulfoniques, par Bayer et Cie, p. 157. — Procédé pour enlever les groupes sulfo d'acides hexa-oxyanthraquinonesulfoniques, par Bayer et Cie. p. 157. — Fabrication d'oxyanthraquinonesulfonique, par Kalle et Cie, p. 158 — Nouveaux colorants de la série de l'anthracène. par Bayer et Cie. p. 159 — Nouveaux colorants dérivés de l'anthracène, par Bayer et Cie, p. 161 — Dérivés halogénés de la série de l'anthracène et matières colorantes qui en dérivent, par Bayer et Cie, p. 162. — Nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène, par Bayer et Cie, p. 163. — Nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone. par Bayer et Cie, p. 166 — Procédé pour convertir les dérivés substitués des acides amidobenzoylbenzoïque et oxyamidobenzoylbenzoïque en dérivés de l'anthracène, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis. p. 167. — Matières colorantes dérivées de la tétranitroanthrachrysone, par Meister, Lucius et Brüning, p. 168. – Manufacture d'acides oxyanthraquinonesulfoniques, par la Badische Anilin und Sodafabrik, p. 169.

Classe V. — *Colorants aziniques*

Préparation de couleurs safraninazoïques solubles à l'eau, par Meister Lucius. p. 20. — Nouvelles matières colorantes du groupe des safranines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 31 — Couleur phénazinique rouge, solide aux alcalis, par Farbwerke Mülheim, p. 79. — Production d'aposafranines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation. p. 83. — Perfectionnement dans la préparation des couleurs, par Leonhardt et Cie, p. 88. — Préparation de safranines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 106. — Matières colorantes azoïques basiques solubles dérivées de la safranine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. p. 110. — Préparation d'acides aposafranine sulfoniques, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation p. 153. — Préparation de colorants bleus basiques, par Farbwerke Mülheim, p. 156 — Préparation de safranines, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 157 — Matières colorantes bleues basiques solubles dans l'eau, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 162 — Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes de la série des safranines. par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 172.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

Couleurs jaunes teignant directement le coton par Farbwerke Mülheim p. 21 — Couleurs orangées directes pour coton, par Farbwerke Mülheim. p. 25. — Nouvelles matières colorantes, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 32 — Matières colorantes directes noires, par Cassella. p. 32. — Procédé perfectionné pour la teinture avec le noir Vidal et autres colorants du même groupe — Préparation de couleurs coton soufrées en nuances brunes, grises ou noires, par Farbenfabriken Bayer. p. 80. — Couleur substantive verte, par Lepetit, Dollfus et Ganzer, p. 80. — Couleur coton noire, par Dahl et Cie. p. 81. — Dérivés aromatiques teignant directement le coton, par Vidal, p. 87. — Couleurs soufrées pour coton, par Vidal, p. 105 — Matières colorantes noires pour coton, dérivées des dinitranilines, par Farbwerke Meister, p. 107 — Préparation d'une couleur bleue teignant le coton sans mordant par Dahl et Cie, p. 107 — Préparation d'un colorant brun soufré pour coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 108. — Colorants bleus à noirs contenant du soufre, par Compagnie parisienne, p. 111. — Thiodérivé du toluène teignant directement le coton, par Vidal, p. 112 — Colorants tirant sur le coton. par Farbenfabriken Bayer. p. 112. — Préparation d'une matière colorante noire, par Dahl. p. 114. — Perfectionnement dans la préparation de colorants, par Vidal, p. 116. — Préparation du

thionol et de la thionoline, par H R. Vidal, p 154. — Préparation de colorants noirs directs au moyen des éthers nitriques de la cellulose, par The Vidal Fixel Anilin Dyes Limited, p. 154. — Préparation de colorants au moyen d'amidophénols et de chlorure de soufre par Cassella. p. 156. Préparation d'une couleur coton noire au moyen de l'oxydinitrodiphénylamine, par Cassella, p. 157. — Préparation de couleurs coton soufrées bleues, violettes et noires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 158. — Production d'un noir direct pour coton, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 159. – Colorant noir pour coton, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 159. — Colorants tirant sur coton, par Geigy, p. 159 — Transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 159 — Nouvelles matières colorantes substantives noires par Société de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 161. – Matières colorantes contenant du soufre, par Geigy et Cie, p. 162 — Fabrication de nouveaux dérivés carboxyliques de la diphénylamine et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par Kalle et Cie. p. 163. — Nouveaux colorants noirs directs pour coton, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation p. 163. — Colorants directs pour fibres végétales, par Mœller, p. 164. — Colorant noir direct pour coton. par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 165. — Colorants sulfurés noirs, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis p. 165. — Matières colorantes pour coton. par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 165 — Perfectionnement dans la teinture avec le noir Vidal. par Hölken p 166. — Préparation de l'acide oxynaphtindophénolthiosulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 173. — Préparation d'une matière colorante sulfurée noire, par Meister, Lucius et Brüning, p. 174.

Classe VII. — *Groupe de l'acridine.*

Production de diamidophénylacridines asymétriques et de leurs dérivés alcoylés, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 26. — Nouveaux colorants appartenant à l'acridine, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p 28. — Nouveaux dérivés de l'acridine, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 83. — Préparation de diamidophénylacridines asymétriques, par Badische Anilin und Sodafabrik. p. 105. — Nouveaux dérivés de l'acridine, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 164.

Classe VIII. — *Groupe de l'indigo.*

Préparation de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo, par Bayer, p. 28. — Procédé de teinture et d'impression en indigo, par Elbers. — Production d'articles imprimés et teints à l'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 45. — Procédé pour imprimer des gris solides au moyen d'indigo, par Elbers. p. 79. — Production d'isatine, de sels d'acides isatiniques et de leurs homologues et de colorants rouges indigotiques, par Badische Anilin und Sodafabrik p. 110. — Production d'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 159. — Préparation de dérivés indoxyliques et de produits intermédiaires, par Bayer et Cie. p. 166. — Préparation des sels éthers de l'acide indoxylcarbonique, par Meister, Lucius et Brüning, p. 168. — Préparation d'indigo artificiel, par Bayer et Cie, p. 174. — Préparation de rouge d'indigo, par Knietsch et Seidel, p. 175.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibre.*

Procédé pour développer sur la fibre végétale des couleurs mikado de nuances jaunes et brunes au moyen de l'acide p nitrotoluène sulfonique, par Liebmann, p. 18. — Préparations de couleurs azoïques noires sur la fibre par copulation de $\beta_1\beta_2$ amidonaphtol ou de $\beta_1\beta_2$ dioxynaphtaline avec les tétrazodérivés des paradiamines, par Bayer, p. 19. — Procédé pour former sur fibre des couleurs du groupe quinonoxime, par Kalle, p. 19. — Procédé pour développer sur fibres des nuances orangées au moyen du β-naphtol et du diazodérivé de la m-nitro-p-phénetidine, par Meister, Lucius, p. 24. — Production de nuances noires sur coton, par Bayer, p. 32. – Production et fixation simultanées sur fibres des matières colorantes du groupe des quinone-oximes, par Kalle, p. 43. — Procédé pour produire sur la fibre préparée ou non avec des phénols les combinaison de tannin d'antimoine ou de chrome des matières colorantes contenant le groupe quinone amide en partant de leurs composés, par Compagnie parisienne, p. 44. — Procédé pour enlever en blanc ou en couleur sur rouge de paranitraniline ou autres colorants analogues produits sur la fibre, par Schlœpper, Wenner et Cie, p. 75. — Procédé pour développer en impression, sur fibres de coton, des couleurs du groupe des quinone-oximes, par Kalle, p. 80. — Perfectionnement dans la manufacture de colorants azoïques et dans la production de nuances solides sur fibres animales, par Cassella, p. 88. — Production de nuances de brun à brun noir sur fibre par combinaison du β naphtol avec le diazoïque du diamidocarbazol, par Farbw. Meister, p. 89. — Production de matières colorantes quinone-oximes sur la fibre, par Kalle et Cie, p. 91. — Production sur fibre des laques de tannin antimoine et de chrome des colorants quinone imides, par Farbw. Meister, p. 93. — Procédé pour transformer les acides oxy et sulfo oxy-indophénolthiosulfoniques en laques chromiques de colorants thiaziniques correspondants, par Sandoz, p. 155. Procédé pour développer sur fibres les colorants thiaziniques des brevets 83046 et additions, par Bayer et Cie. p. 155. — Procédé pour développer sur fibre des nuances azoïques noires au moyen du diamidodiméthylcarbazol et du β naphtol, par Meister, Lucius et Brüning, p. 156. — Perfectionnements dans la teinture en nuances bleues, par Cassella, p. 169. — Procédé de teinture, par Meister, Lucius et Brüning, p. 173. — Procédé de teinture en bleu, par Cassella p. 174. — Procédé pour produire sur la fibre des nuances bleu foncé solides à l'aide du noir immédiat, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 177.

Classe X. — *Colorants divers.*

Préparation d'une couleur rouge basique dérivée de naphtazonium, par Farbwerk Griesheim. p. 20. — Couleur basique du groupe des pyrones. par Farbwerke Mulheim. p. 24. — Obtention de noir direct pour coton, par The Vidal fixed Anilin Dyes Company, p. 26. — Matières colorantes nouvelles dérivées de la naphtazarine. par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 26. — Production d'un colorant noir direct pour coton, par Manufacture lyonnaise, p. 26. — Teinture à l'aide de matières colorantes teignant le coton sans mordants, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 45. — Préparation de colorants au moyen de la saccharine et de la résorcine ou des m amidophénols alcoylés, par Société chimique des usines du Rhône, p. 76. — Couleurs solides aux alcalis obtenues par condensation des m amidophénols alcoylés avec la saccharine, par Société Chimique des usines du Rhône, p. 76. – Préparation de leucodérivés de la série de la naphtazarine, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 79. — Préparation d'un colorant noir de la série de la naphtazarine au moyen de l'α_1-α_2 dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 79. – Préparation de couleurs au moyen de la naphtazarine et d'amines aromatiques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 80. — Composés solubles obtenus avec les colorants dérivés de la naphtazarine et des amines aromatiques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 80. – Préparation d'un colorant jaune soufré au moyen de rhodanates. par Goldberg, Sippermann et Flemming, p. 81. – Couleur jaune orangé, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation p. 82. — Extraction des principes colorants contenus dans les substances végétales au moyen de solutions de

cétones, par Beringer, p. 85. — Manufacture de produits intermédiaires et de matières colorantes dérivées, par Green, Meyenberg et la Clayton Aniline Cie, p. 90. — Perfectionnement dans la manufacture de matières colorantes, par Vidal, p. 93. — Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes, par Vidal, p. 95. — Colorants bleus, noirs, verts de la série naphtalénique, par Badische Anilin und Soda fabrik, p. 111. — Produits intermédiaires et matières colorantes dérivées, par Green, Lévy et la Clayton Aniline Cie, p. 114. — Nouvelles matières colorantes teignant sur mordants, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 114. - Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken Bayer, p. 118. — Colorants dérivés de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 154. — Matières colorantes dérivées de la tétranitro anthrachrysone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 161. — Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes, par Vidal, p. 166. — Matières colorantes bleues, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 174.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Préparation d'acides dinitro et diamidophénylnaphtylaminesulfonique et phénylamidonaphtolsulfonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 8. — Préparation d'acide m-amidobenzaldéhyd-o-sulfonique, par Société de Saint Denis, p. 17. — Préparation d'un acide phénylamidonaphtolsulfonique, par Levinstein, p. 18. — Préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les composés nitrés aromatiques au moyen du courant électrique, par Lœb, p. 19. — Préparation d'o et p-amidobenzylidènaniline, de leurs homologues et des acides sulfoniques dérivés, par Meister, Lucius, p. 20. — Préparation d'aldéhydes aromatiques, par Bayer, p. 21. — Préparation d'acides sulfoniques du phénylnaphtophénazonium et de ses homologues au moyen de l'acide β naphtoquinone (6) sulfonique par Kehrmann, p. 22. — Préparation de $\alpha_1\alpha_3$ chlornitronaphtaline et de $\alpha_1\alpha_4$ chlornitronaphtaline au moyen de l'α nitronaphtaline, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 22. — Préparation de l'acide β oxy-α-naphtoquinonesulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 23. — Préparation de l'α-mononitronaphtaline par voie électrolytique, par Tryller, p. 25. — Combinaisons intermédiaires facilement solubles et leur transformation en matières colorantes, par Paul, p. 29. — Manufacture de para et de métanitroanisidine et de matières colorantes dérivées, par Société de Thann, p. 31. — Fabrication des ortho et paramidobenzylidènanilines, de leurs homologues et de leurs acides sulfoniques ainsi que des aldéhydes o et p amidobenzyliques à l'aide de ces corps, par Compagnie parisienne, p. 41. — Fabrication d'acides o et p-nitrobenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues, par Compagnie parisienne, p. 42. — Préparation de produits de condensation de l'aldéhyde formique avec les corps aromatiques nitrés au moyen du courant électrique, par W. Lœb, p. 74. — Préparation de m-diamidohydrazobenzol, par Anilinœfabrik, p. 74. — Préparation de m nitro et de p-nitro-o-anisidine, par Fabrique de Thann, p. 75. — Préparation d'acides sulfiniques aromatiques, par Farbenfabriken Bayer, p. 76. — Préparation de β oxy α-naphtoquinone au moyen d'acide β-naphtoquinone α-sulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 76. — Préparation d'o et de p-amidobenzaldéhyde par Farbwerke Meister, p. 77. — Préparation d'aldéhydes aromatiques par oxydation directe des composés aromatiques méthylés correspondants, par Société chimique des usines du Rhône, p. 77. — Préparation d'oxyaldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken Bayer, p. 78. — Préparation d'acides nitro alphylaminonaphtolsulfoniques, par Gesellschaft für Chemie Industrie, p. 78. — Préparation d'acides β naphtalinesulfoniques chlorés, par Ch. Rudolph, p. 78. — Préparation de 1 amido-3-nitro-4-phénoléthers, par Farbwerke Meister, p. 81. — Procédé pour la préparation d'aldéhydes paramidés aromatiques et de leurs dérivés substitués, par J. R Geigy, p. 83. — Production de nitramines aromatiques monohalogénées et des matières colorantes qui en dérivent, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 86. — Nouveaux dérivés de la benzine, du toluène et de la naphtaline propres à la fabrication de matières colorantes, par Vidal, p. 86. — Perfectionnement dans la préparation des aldéhydes aromatiques, par Société chimique des usines du Rhône, p. 88. — Manufacture de benzaldéhyde, d'ortho et de paranitrobenzaldéhyde, par Farbwerke, Meister, p. 89. — Préparation d'azo et d'azoxybenzaldéhydes, par Green, Meyenberg et la Clayton Aniline Cie, p. 90. — Nouvel acide naphtalino sulfonique et colorants qui en dérivent, par Levinstein et Herz, p. 94. — Préparation de diamido oxydiphényle et de bases du même genre, par Cassella, p. 95. — Préparation d acides oxy-β-naphtoquinoléinesulfoniques, par Basler Chemische Fabrik, p. 105. - Procédé pour séparer l'aldéhyde p chlorbenzoïque pur des mélanges de cet aldéhyde avec l'o chlorbenzaldéhyde avec production simultanée d'aldéhyde m nitro-o chlorbenzoïque ou d'acide m nitrobenzaldéhyde o sulfonique, par Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 107. — Dérivés de l'α dioxypyridine, par Farbwerke Meister, p. 108. — Acide diamidodiphénylaminedisulfonique et colorants azoïques qui en dérivent, par Compagnie parisienne, p. 112. — Dérivés hydroxylés de la série aromatique, par Farbenfabriken Bayer, p. 115. — Préparation de composés diazotables ou non diazotables en partant des monamines aromatiques primaires et des diamines aromatiques, et matières colorantes qui en dérivent, par M. Prud'homme, p. 115. — Manufacture d'acides ortho et paranitrobenzylanilinesulfoniques, par Farbwerke Meister, p. 115. — Acides oxyanthraquinonesulfoniques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 118. — Préparation d'aldéhydes aromatiques para amidées et de leurs dérivés, par Geigy et Cie, p. 155. — Préparation d'acides nitrobenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues, par Meister, Lucius et Brüning, p. 157. — Préparation d'acide p-diamidodiphénylaminemonocarbonique, par Kalle et Cie, p. 158. — Oxyaldéhydes aromatiques, par Geigy, p. 158. — Production de l'indoxylméthylcétone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 158. — Nouvelle trioxynaphtaline, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 160. — Sulfoconjugués de la série de la naphtaline et matières colorantes qui en dérivent, par Levinstein et Herz, p. 160. — Éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline p. 161. — Préparation de l'acide monoacétyldiamidodiphénylaminesulfonique et de ses homologues, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 162. — Dérivés nitrosubstitués de l'acide oxydiphénylaminesulfonique et de ses homologues, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline p. 162. — Dérivés nitrosubstitués de l'acide oxydiphénylaminesulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 162. — Production de chlorodinitrobenzène symétrique et d'une nouvelle chloro m-phénylènediamine qui en résulte, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 163. — Préparation d'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 164. — Perfectionnement dans la préparation de mélanges d'alcools benzyliques orthochlorés et orthonitrés ou du mélange des éthers de ces alcools substitués, par Kalle et Cie, p. 165. — Manufacture d'ortho et para amidobenzylidènaniline, de leurs homologues, de leurs acides sulfoniques et d'amidobenzaldéhydes qui en dérivent par Meister, Lucius et Brüning, p. 168. — Production d'acide toluolorthosulfonique par oxydation de l'orthothiocrésol avec l'acide nitrique concentré, par Hauff, p. 169. — Perfectionnement dans la manufacture d'orthochlorobenzaldéhyde et sa séparation de l'orthonitrobenzaldéhyde, par Kalle et Cie p. 171. — Manufacture d'aldéhydes aromatiques para amidées ou de leurs dérivés de substitution, par Geigy et Cie, p. 172. — Préparation de composés iodés des amines secondaires et de la phtaléine du phénol, par Classen, p. 174.

D

E

F

G

H

Q

R

S

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets (*)

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1898

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LE PRESENT ET L'AVENIR
DU CARBURE DE CALCIUM

(*U. S. Consular Reports.*)

L'emploi de plus en plus grand de l'acétylène appelle tout naturellement l'attention sur la production actuelle du carbure de calcium, la production à venir et le prix probable, dans un avenir plus ou moins prochain, de ce nouveau produit, subitement devenu si important.

L'emploi de l'acétylène, et, par conséquent, la consommation de carbure, a pris une extension plus rapide en Amérique qu'en Europe, mais là comme ici, la demande l'emporte sur l'offre. Ceci est vrai surtout pour l'Allemagne qui, quoiqu'étant à la tête des pays producteurs de produits chimiques, est obligée de demander son carbure en Suisse, notamment dans les grandes usines de Neuhausen.

Il y avait, en Allemagne, l'année dernière, une seule fabrique de carbure, à Bitterfeld, dans la province de Saxe, mais elle a dû, au bout de peu de temps, cesser le travail, le prix de revient étant trop considérable, vu que le courant électrique était produit à l'aide de machines à vapeur.

L'industrie du carbure se trouve actuellement dans une phase transitoire, du moins en ce qui concerne l'Europe centrale, et il est certain que la production et le prix du carbure subissent de profondes modifications, par suite de la forte demande prévue pour l'année prochaine.

La Compagnie Génevoise, à Vervier, sur le Rhône, près de Genève, a notablement agrandi ses établissements, et elle conclut des contrats, pour l'année 1899, s'engageant à livrer le carbure à un prix plus bas que le prix actuel.

Mais la plus forte perturbation sera probablement causée par la Société d'électricité de Schuckest, à Nuremberg, société qui est sur le point d'augmenter son capital social de 28 millions de marks et qui fera travailler, l'année prochaine déjà, les établissements suivants :

Usines Lonza, à Gampel (Suisse)	avec 2,500	chevaux-vapeur
Usines Hofsland, à Sarpborg (Norvège)	5,000	»
Usines à Jajce (Bosnie). . .	avec 8,000	»
Usines à Brega (Catalogne) .	» 2,500	»

La production totale de ces quatre établissements est estimée à 20.000 tonnes, quantité capable de produire 6.000.000 de mètres cubes d'acétylène.

D'un autre côté, la Société industrielle pour la fabrication de l'aluminium, à Neuhausen-sur-Rhin, a également augmenté son capital, dans le but de construire une usine, avec 7500 chevaux-vapeur, à Land-Gastein, en Autriche. Tous ces établissements vont employer le procédé original, c'est-à-dire fusion d'un mélange de charbon et de chaux par le courant électrique.

Dans le procédé Walther, la fusion est obtenue par la combustion de l'acétylène, dont la chaleur est rendue plus intense encore par un moyen mécanique. Ce procédé est employé par une compagnie à Leipsick ; ses usines sont établies à Cassel, et elle vient de lancer sur le marché les produits qu'elle fabrique.

Quoique les échantillons de ce carbure, exposés à l'Exposition industrielle de Berlin, fussent de qualité supérieure, on doute que le procédé en question puisse avantageusement lutter contre le procédé électrique.

La situation actuelle de l'industrie du carbure, en Europe, est, en peu de mots, la suivante. Il n'y a pas de stock disponible et le carbure produit est aussitôt enlevé ; la demande est même si grande que l'importation de produits étrangers semble être tout indiquée, pourvu que le carbure importé satisfasse à toutes les conditions de pureté et de rendement en gaz (300 litres d'acétylène par kilogramme de carbure) et qu'il soit livré à un prix pouvant tenir le marché local.

LE CARBURE DE CALCIUM
ET L'ACÉTYLÈNE EN FRANCE

Comme il n'existe pas de données officielles sur la quantité de carbure produite annuellement, on ne peut se baser que sur des estimations plus ou moins approximatives. La quantité de carbure produite annuellement pour chaque fabrique oscille entre mille et cinq mille tonnes, selon la demande et le nombre d'heures de travail.

Il y a, à l'heure actuelle, en France, dix usines de carbure de calcium. Deux sont établies à La Bathie et chacune des localités suivantes en possède une : Séchilienne, Froges, Chapareillan, Lancey, Notre-Dame-de-Briançon, Saint-Béron, Bellegard, Crampagna. Quatre nouveaux établissements sont en voie de construction, savoir, à Saint-Etienne-de-Maurienne, Epierre, Serres et Chute du Giffro. Ils seront à même de produire de 2500 à 3000 tonnes de carbure par an. Le prix en gros du carbure est de 350 à 400 francs la tonne, non compris les frais d'emballage qui s'élèvent à 4,50 frs. par tambour de 50 kilos, à 6 francs par tambour de 100 kilos, et à 11,50 frs par tambour de 200 kilos.

Le produit français est vendu avec la garantie d'un rendement de 300 litres de gaz par kilogramme ; la demande en augmente constamment et on le vend aisément à 50 ou 60 francs les 100 kilos, non compris les frais d'emballage.

Il existe deux petites villes, entièrement éclairées à l'acétylène par la Société Franco-Espagnole du gaz acétylène, de Paris. Ce sont Alzonne, dans le département de l'Aude, avec 1506 habitants, et Saurat, par Tarascon, comptant 3024 habitants et situé dans le département de l'Ariège.

Le procédé suivi pour distribuer l'acétylène dans les villes est, jusqu'à présent, analogue à celui employé par les compagnies de gaz de houille.

Un mètre cube d'acétylène revient, aux consommateurs, à 38,6 centimes, mais le pouvoir éclairant de l'acétylène étant 15 fois plus fort que celui du

gaz de houille, cette source de lumière coûte, en réalité, 15 fois moins que le gaz ordinaire. Supposant qu'un mètre cube de gaz de houille coûte 30 centimes, on aura, en faveur de l'acétylène, une économie de 50 °/₀ en ce qui concerne le pouvoir éclairant.

LES

BRIQUES DE SCORIE EN ALLEMAGNE

(*Journal of the Society of Arts.*)

La fabrication de pierres, de briques et de pavés en scorie n'est pas bien neuve ; cependant ces sortes de pierres ne se prêtent guère, vu leur imperméabilité à l'air et aux divers gaz, à la construction de maisons d'habitation. Ici, la vapeur d'eau, aspirée par les habitants, se condenserait, les jours froids surtout, sur les murs et les fenêtres et rendrait le séjour impossible à la longue. Mais, d'un autre côté, les briques faites à l'aide de scories granulées sont perméables et hygroscopiques, et, alors elles peuvent recevoir de nombreuses applications.

C'est Eugène Langen qui, le premier, avait eu l'idée de produire la scorie granulée, en faisant passer la scorie encore fluide à travers une couche d'eau, opération qui exerce un effet désagrégeant sur la scorie.

La silice devient soluble, et, à cet état, elle durcit aisément à l'air et se combine facilement à la chaux caustique. Les grains de cette scorie granulée sont absorbés, sous l'action d'une forte pression, par la silice soluble, et, de cette manière, on peut produire d'excellentes briques à construction. On peut donner à ces briques toute forme, tout volume voulus ; leur couleur est d'un blanc grisâtre et leur résistance aux hautes températures est tout à fait remarquable. Elles sont plus perméables à l'eau que les briques ordinaires, leur porosité est également plus prononcée, et quoiqu'elles n'absorbent pas l'eau aussi rapidement elles reprennent beaucoup plus vite leur perméabililé première. C'est ainsi qu'une brique ordinaire absorbe le maximum d'eau en 12 heures, tandis qu'une brique en scorie exige, pour le même phénomène, 190 heures. Pour voir si une brique a le degré de dessiccation et de dureté voulu, on en prélève un petit fragment qui, façonné en filament, est plongé dans une solution concentrée et froide de sulfate sodique, et, après y avoir séjourné un certain temps, il est suspendu dans un endroit couvert. L'eau s'évapore, le sulfate sodique cristallise, et son action est analogue à celle de la glace : les briques qui ne sont pas à même de résister au froid sont détruites, chaque aiguille cristalline enlevant une petite portion de la matière première dont la brique est faite.

Les scories provenant du puddlage ainsi que les scories Thomas se prêtent le mieux à la préparation de briques, tandis que les scories Bessemer n'occupent, à ce point de vue spécial, qu'un rang inférieur.

Dans plusieurs usines allemandes, le prix de revient de 1000 briques n'est que de 12,50 fr. environ, et, pour produire cette quantité, il faut environ 6,000 à 7.000 livres de scories granulées et 450 à 700 livres de chaux.

L'INDUSTRIE

DU COKE EN ALLEMAGNE

(*Board of Trade Journal.*)

La production du coke, en Allemagne, a subi, depuis 1890, une augmentation de plus de 3,5 millions de tonnes, soit environ 55 °/₀, et, dans ce chiffre, n'est pas compris le coke produit dans les cokeries de l'Allemagne du Nord, ni dans celles de la Westphalie rhénane. Les districts suivants interviennent dans la production en question : Ruhr, Haute et Basse Silésie, Saar, Berg-les-Aix-la-Chapelle, Ober Kirchen, ainsi que le royaume de Saxe. Il est certain que la totalité de la production aura atteint, en 1897, au moins 12 millions de tonnes. Rien que pour les districts précités, l'augmentation a été, depuis 1890 jusqu'à 1897, de 6,411, 520 à 9,960,740 tonnes. C'est le district de la Ruhr, qui est le principal centre de production en coke : ici, on note 5.562.503 tonnes, en 1895, contrs 341.033, en 1890. La valeur de ce produit a monté de 21 millions de marks, en 1885, à 76 millions, soit 262 °/₀.

Des 12 millions prévus pour l'année 1897, 9 millions environ sont restés dans le pays, et 4 millions seulement ont été exportés à l'étranger, y compris le Grand Duché de Luxembourg.

L'EXPORTATION

DES

COULEURS D'ANILINE D'ALLEMAGNE

(*U. S. Consular Reports.*)

Depuis les cinq dernières années, l'industrie chimique allemande tient une place prépondérante dans les exportations transatlantiques. En 1889, les produits chimiques allemands exportés à l'étranger représentaient la somme de 269.000.000 francs, tandis qu'en 1896, leur valeur était de 385.750.000 francs, soit une augmentation de 116.750.000 francs, ou plus de 43 °/₀, dans l'espace de sept mois.

Le tiers de cette augmentation totale est dû à l'énorme exportation de couleurs d'aniline, qui, de 45.700.000 francs, en 1889, s'est élevée à 79.735.000 francs, tandis que les importations se sont maintenues à peu près stationnaires, avec 4.525.000 francs.

C'est l'Amérique qui est le plus fort consommateur. Les Etats-Unis ont importé, l'année dernière, 39.008 doubles centners de couleurs d'aniline; les im-

portations du Royaume-Uni se sont élevées à 36.730 doubles centners ; l'Autriche-Hongrie en a acheté 16.595 ; la Chine 13.855 ; le Japon 5.077 ; la Belgique 8.284 ; les Indes anglaises 8.066 et l'Italie 9.823. La France, le Danemark, la Hollande, la Russie, la Suède et la Suisse sont également importateurs de couleurs d'aniline allemandes, et la Grèce, la Norvège, le Portugal, l'Espagne, la Roumanie, le Brésil, le Canada, le Mexique et l'Australie anglaise les achètent sur les marchés allemands mêmes.

LA PHOTOGRAPHIE SUR LINGE

(*La Vie Scientifique*).

Voici comment se peut pratiquer cette photographie spéciale.

Le tissu doit d'abord être complètement débarrassé de son apprêt, puis recouvert dans les parties où on veut tirer l'épreuve, d'un encollage formé de : eau distillée, 125 centimètres cubes : chlorhydrate d'ammoniaque, 1,25 gr. ; albumine, 1 blanc d'œuf. On place l'étoffe sur cet encollage par le côté où il s'agit d'imprimer l'image, on l'y laisse cinq minutes, puis on abandonne à la dessication, on la rend alors sensible à l'action de la lumière, en mettant le côté albuminé en contact avec un bain d'argent à 10°. L'opération doit durer de cinq à six minutes, et être effectuée avec le plus grand soin, car si le bain touchait aux parties qui ne sont pas albuminées, il y produirait infailliblement des taches. On doit faire poser le jour même de la sensibilisation. On complète l'opération par le virage et le fixage d'après les moyens ordinaires. Les photographies, ainsi obtenues, sont lavées et savonnées sans subir aucune altération.



LES RESSOURCES MINIÈRES DE CUBA

(*Journal of the Franklin Institute*).

L'île de Cuba a toujours été considérée comme un pays essentiellement agricole, et ce ne sont guère que les minerais de fer qui ont été rationnellement exploités. Le développement des richesses minières de cette contrée a été fortement entravé par la mauvaise administration, la rapacité des gouvernants et les taxes exorbitantes.

Les produits d'origine minérale qui ont été plus ou moins régulièrement exploités jusqu'au commencement de la dernière révolution, en février 1895, sont les suivants : bitume et huiles minérales, cuivre, fer, manganèse, or.

Les sources d'hydrocarbures solides, liquides et visqueux sont très abondantes, et les produits qui en proviennent sont de qualité supérieure, tant au point de vue du chauffage, qu'au point de vue de l'éclairage.

Aucune recherche sérieuse n'a été faite, jusqu'à présent pour constater la vraie nature de ces produits et pour étudier les conditions de leur utilisation. On affirme cependant qu'il existe, à une grande profondeur, de fortes quantités d'huiles légères.

C'est ainsi qu'il existe à Matembo, dans la province de Santa Clara, une concession nommée San Juan, où des forages ont été faits en 1881 ; et on y a trouvé, à une profondeur de 95 mètres, une source de naphte. Ce produit était d'une pureté extraordinaire, il était incolore, limpide comme l'eau, brûlant sans laisser de résidu, d'une densité de 0,754, se solidifiant à 85°F.; il dissolvait l'asphalte et les résines, et était tellement volatil, déjà à la température ordinaire, que sa vapeur pouvait directement être utilisée pour l'éclairage. Mais, malgré ces précieuses qualités de l'huile, le puits a été abandonné, après qu'on eut atteint une profondeur de 290 mètres, quoique, même alors, le débit fût considérable.

Il existe bien d'autres sources encore, d'une grande richesse, mais aucune d'elles n'a été mise en exploitation, ou bien les tentatives qui y ont été faites ont été bien vite abandonnées.

Le cuivre a été exploité sur une plus grande échelle qu'aucun autre produit d'origine minérale, surtout dans la province de Santiago de Cuba. La ville de Cobre doit son nom aux nombreuses mines de cuivre disséminées dans son voisinage.

Ces mines ont été découvertes vers le milieu du seizième siècle, et actuellement la zone cuprifère de Santiago de Cuba comprend trois districts : Coney, Canto et Cobre. Le cuivre qu'on y trouve se rencontre à l'état métallique, à l'état de sulfure (pyrites cuivreuses), d'oxyde, de carbonate. Les provinces de Santa Clara, de Matanzas et de Pinar del Rio renferment également de nombreuses mines de cuivre, mais ici les exploitations commencées ont été bien vite abandonnées.

La province de Santiago de Cuba contient, en outre, de nombreux gisements de minerai de fer, et un grand nombre de centres d'exploitation y ont été créés. Ces centres sont divisés en seize groupes, mais trois centres seulement travaillent activement, depuis qu'ils ont été repris par une Société américaine, la Juragua Iron Company. Les succès obtenus par cette Société ne se sont pas fait attendre, la production s'étant élevée de 21,798 tonnes, en 1884, à 350.000 tonnes, en 1893.

D'autres sociétés encore, constituées, toutes, à l'aide de capitaux étrangers, exploitent avec succès des mines de fer, et l'exportation des minerais de fer de Santiago a dépassé le chiffre de 3.000.000 de tonnes, depuis l'année 1884.

Le manganèse est également abondant à Santiago de Cuba.

Il existe des gisements de pyrolusite à Alto Songo, à Santa Margarita, à Isabelita, Bostoyo, Cristo, Pompo et d'autres localités de moindre importance.

L'or abonde dans les provinces de Santa Clara et de Santiago de Cuba, mais ce métal n'a point contri-

bué, jusqu'à présent du moins, à l'augmentation de la fortune publique ou de l'industrie générale de l'île de Cuba. Tous les sondages qui y ont été faits ont prouvé l'existence de filons d'or, mais aucune exploitation n'a pu être établie, faute d'argent. Il est vrai de dire que les révolutions qui ravagent ce malheureux pays constituent une entrave insurmontable, pour ainsi dire, à toute entreprise sérieuse. L'or se trouve dans de nombreux endroits des deux provinces en question, à l'état d'or natif et à l'état de quartz aurifère.

Il existe à Cuba bien d'autres produits miniers encore. A une soixantaine de kilomètres de Santiago, on trouve un minerai de fer manganésifère, renfermant 34 % de fer et 28 % de manganèse ; les gisements de ce minerai ne sont pas exploités. Dans le district de Baracoa, il existe des dépôts de minerais de chrome, contenant environ 58 % d'oxyde chromique ; dans le district de Cobre, on rencontre du plomb argentifère ; enfin, il faut citer encore de nombreux gisements, très riches, d'amiante, de granit, de marbre, ce dernier possédant toutes les propriétés du fameux marbre de Carrare.

Mais ici également, comme partout ailleurs, du reste, les travaux entrepris ont été bientôt abandonnés, faute d'argent, de moyens de transport, de bonnes voies de communication, d'initiative et de bonne volonté.

L'ALBUMINE ARTIFICIELLE

Par **M. Sidney Williamson.**

(*Nature*, Londres, 1898, p. 368).

Au troisième congrès international de Chimie appliquée de Vienne, le docteur Lilienfeld avait présenté un travail qui a fortement attiré l'attention du monde scientifique. Ce travail avait pour objet la préparation artificielle de substances albuminoïdes, et voici le Compte-rendu succint qu'en donne la Chemicher Zeitung (p. 644): « Le docteur Lilienfeld fait « une communication très intéressante sur la synthèse de substances albuminoïdes (Eiweisskorper). « Il a réussi à préparer le chlorhydrate de peptone, « en partant de phénol, de glycocolle et d'oxychlorure de phosphore. En le transformant en sulfate « et décomposant ce dernier, on peut isoler la peptone « libre, qui est analogue à l'albumine naturelle, tant « au point de vue chimique qu'au point de vue physiologique. »

Il est évident que Lilienfeld prétend avoir réalisé la synthèse de la peptone et non pas celle de l'albumine proprement dite. D'autre part, faute de données détaillées exactes, il est encore impossible de dire si vraiment cette synthèse a été faite, et, à ce propos, il ne semble pas déplacé de rappeler les travaux similaires qui ont été faits antérieurement dans cette voie.

Grimaux avait publié dans les Comptes rendus, il y a environ quatorze ans déjà, plusieurs notices sur la formation de substances colloïdales, parmi lesquelles il appelle l'attention surtout sur les corps qu'il avait obtenus en chauffant l'acide méta-amidobenzoïque avec le pentachlorure de phosphore, et, en deuxième lieu, par l'action de l'ammoniaque, à 170°, sur l'anhydride aspartique solide. Quoique les matières premières employées ne fissent point prévoir la préparation de l'albumine, il est remarquable à quel degré ces colloïdes ressemblaient, au point de vue de leurs réactions, aux matières protéiques.

Quelque temps après, Schützenberger avait tenté de réaliser la synthèse des matières protéiques, en partant de leurs produits de décomposition.

Pendant plusieurs années, ce savant poursuivit l'étude de la décomposition hydrolytique de l'albumine par une solution d'hydrate barytique, à différentes températures. Parmi les produits qu'il avait obtenus il convient de signaler plusieurs acides amidés de la série grasse et de la série aromatique.

Ces acides, en mélange avec l'urée, lui ont permis de préparer, par une méthode dont les détails ne sont pas indiqués, un colloïde qui donnait les mêmes réactions que les matières protéiques.

En 1897, J. W. Pickering avait publié un travail, dans lequel, tout en confirmant les résultats obtenus par Grimaux, il décrit certaines observations nouvelles du plus haut intérêt. La matière colloïdale obtenue par cet auteur, à l'aide de l'anhydride aspartique, subit la digestion pepsinochlorhydrique et donne alors les réactions colorées caractéristiques de la peptone. En outre, ce corps ressemble, au point de vue de son action physiologique, aux nucléo-albumines.

Pickering, travaillant dans la voie indiquée par Grimaux, avait préparé plusieurs nouvelles substances colloïdales, soit à l'aide d'un mélange de tyrosine, de biuret et de pentachlorure de phosphore, soit au moyen de l'acide para-amidobenzoïque et du pentachlorure de phosphore, soit avec l'alloxane, l'acide méta-amidobenzoïque et l'anhydride phosphorique. Ces corps donnaient les réactions des matières protéiques, subissaient la coagulation à des températures définies et déterminaient la coagulation intravasculaire du sang. Et ce qui est plus remarquable encore, c'est qu'ils étaient optiquement actifs, tout comme les matières albuminoïdes naturelles.

Il convient de rappeler que les réactions utilisées peur identifier les matières protéiques sont tout à fait empiriques. C'est ainsi que la coloration provoquée par le réactif de Millon, l'acide nitrique, etc., n'a aucune valeur réelle, attendu qu'elle est fort probablement due à quelque produit de décomposition. De plus, un grand nombre de substances donnent les réactions classiques des matières protéiques, quoique n'appartenant point à cette catégorie de corps.

On peut dire qu'il n'existe pas de réactif qui soit caractéristique des albuminoïdes, et qui n'appartienne qu'à eux. La découverte de Lilienfeld est donc incertaine, et, en attendant qu'on ait trouvé un moyen de prouver que réellement il a fait la synthèse de l'albumine, il convient de s'abstenir d'un jugement définitif.

TABLEAU

INDIQUANT LA DÉPENDANCE DES BREVETS D'INVENTION DANS LES PRINCIPAUX PAYS INDUSTRIELS

(*La Vie Scientifique*, novembre 1898).

On sait que dans un certain nombre de pays, la loi stipule qu'un brevet s'éteint dès qu'un autre brevet étranger, concernant le même objet, expire pour une raison ou pour une autre.

La connaissance exacte de cette disposition et de son interprétation légale est très importante, en ce sens, qu'il dépend de l'inventeur d'éviter les conséquences fâcheuses qui pourraient résulter de son ignorance de la loi en question, en déposant ses demandes de brevet dans les pays où la dite disposition existe, avant d'effectuer le même dépôt dans aucun des autres pays.

Nous recommandons donc à l'inventeur de faire le dépôt dans les Etats où cette loi existe, *en même temps que le premier dépôt effectué dans un autre pays quelconque.*

Cependant, nous ferons remarquer que, dans quelques- uns des Etats indiqués, la question relative à la dépendance résultant de l'expiration d'un brevet étranger antérieur à celui qu'on désire conserver, n'est pas établie d'une façon assez précise, pour qu'on puisse résoudre ladite question avec une certitude absolue.

Nous avons, après avoir soigneusement étudié les lois des divers pays, dressé le tableau suivant, au moyen duquel les inventeurs pourront, très rapidement, se mettre au courant de cette disposition trop peu connue, et qui a pourtant la plus grande importance.

On voit d'après le tableau ci-joint, qu'en ce qui concerne la France, le Brésil et le Canada, le brevet tombe, sans aucun doute possible, par suite du non-paiement des annuités et de la déchéance, qui en est la conséquence, d'un brevet étranger pris antérieurement. Par rapport à la France surtout, la réponse à la deuxième question du tableau est intéressante parce que deux autorités, *Pouillet* et *Bedarride* ont adopté à ce sujet un point de vue tout à fait différent. Tandis que le premier défend l'opinion que la disposition légale en question a uniquement pour

États	Un brevet tombe-t-il lorsqu'un autre brevet semblable, pris à l'étranger avant lui, se trouve périmé par suite de l'expiration de sa durée légale ?	Un brevet tombe-t-il lorsqu'un autre brevet, pris à l'étranger avant lui, se trouve périmé avant l'expiration de sa durée légale, soit par suite du non-paiement des annuités, soit par suite de non-exploitation ?	Un brevet tombe-t-il dans le cas où le même brevet étranger pris avant lui est déclaré nul ?
Allemagne	Non	Non	Non
Angleterre	Non	Non	Non
Autriche	D'après la loi en cours : OUI pour des inventions importées ; autrement, NON. D'après la prochaine loi : NON.	D'après la loi en cours : OUI pour des inventions importées ; autrement, NON. D'après la prochaine loi : NON.	D'après la loi en cours : OUI pour des inventions importées ; autrement, NON. D'après la prochaine loi : NON.
Belgique	OUI, après expiration du brevet étranger le plus ancien pris préalablement.	Non	Non
Brésil	Oui	Oui	Oui
Canada	Oui	Oui	Non
Danemark	Non	Non	Non
Espagne	Non	Non	Non
Etats-Unis	Non	Non	Non
Finlande	OUI, lorsque le brevet étranger pris préalablement, était imprimé lors du dépôt de la demande en Finlande. Autrement NON.	Non	Non
FRANCE	OUI	OUI	OUI
Hongrie	Non	Non	Non
Italie	OUI, lorsque le brevet étranger pris préalablement, était imprimé lors du dépôt de la demande en Italie.	Non	Non
Luxembourg	OUI, lorsque le brevet étranger est allemand. Autrement NON.	OUI, lorsque le brevet étranger est allemand. Autrement NON.	OUI, lorsque le brevet étranger est allemand. Autrement NON.
Norvège	Non	Non	Non
Portugal	Non	Non	Non
Russie	OUI, à l'expiration du brevet étranger le plus près en date du brevet russe.	Douteux	Douteux
Suède	Non	Non	Non
Suisse	Non	Non	Non
Turquie	Oui	Douteux	Douteux

but d'empêcher qu'en France un brevet ne subsiste au-delà de la durée maximum du brevet semblable étranger pris antérieurement, le second interprète l'article 29 de la loi en ce sens que le brevet français s'éteint en toutes circonstances avec le brevet étranger pris antérieurement, peu importe que ce dernier s'éteigne par expiration de durée ou pour tout autre motif quelconque. La juridiction française a donné raison à cette seconde manière de voir. (Décisions de la Cour de Cassation du 28 juin 1881, du Tribunal de la Seine du 9 janvier 1889, du Tribunal de Lyon du 4 décembre 1891).

Il est bon d'insister sur cette particularité de la loi française, car il arrive fréquemment que certains inventeurs français, par économie ou pour toute autre raison, se font breveter d'abord en Belgique, et déposent ensuite leur brevet français dans les 6 mois que leur accorde la convention.

Cette manière de faire les oblige à payer sans interruption les annuités du brevet belge pour conserver leur brevet en France, car, d'après ce qui précède, *le brevet français tombe avec tout brevet étranger pris avant lui.*

LES PRODUITS MINIERS DE LA NOUVELLE-CALEDONIE

L'exportation des produits miniers de la Nouvelle-Calédonie prend tous les jours une extension plus considérable. Voici, à ce sujet, quelques chiffres pour l'année 1897.

Minerai de	Janvier - Août kilos	Septembre kilos	Octobre kilos	Novembre kilos	Décembre kilos	Total kilos
Nickel.	6,675,646	9,162,927	10,230,705	2,240,000	5,562,024	33,771,302
Cobalt	781,219	127,000	343,896	859,266	89,500	2,200,881
Chrome	196,000	387,000	586,366	138,000	150,250	1,457,616
Plomb argentifère	—	2,000	—	—	—	2,000
Cuivre	2,840	—	—	—	—	2,840
Fer.	—	—	—	25,000	—	25,000

Tout le nickel a été exporté en Europe exclusivement, le cobalt en Europe et en Australie, le chrome exclusivement à Sydney, de même que les minerais de plomb, de cuivre et de fer ; mais ces derniers, à titre d'échantillons seulement.

Tout récemment, une société anglo-française a mis en exploitation, dans la partie septentrionale, de nouvelles mines d'or, de cuivre et de plomb.

Plusieurs tentatives ont été faites en vue d'exploiter les dépôts de charbon découverts à une petite distance de Nouméa, et il n'est pas douteux qu'il existe, dans la partie occidentale de l'île, de riches gisements de charbon de bonne qualité.

LES PHOSPHATES D'ALGERIE

Les chiffres suivants rendent compte des quantités de phosphates extraites dans la région de Tébessa, pendant l'année 1896.

Propriétaires	Situation des mines	Quantités extraites
Crookston	Djebel Dyr	66,678 tonnes
Jacobsen	Djebel Konif	80,127 »
Société française	Ain Kissa	18,000 »
Total		164,805 »

Le nombre d'ouvriers employés dans ces mines a été de

210	à	Djebel Dyr
329	à	Djebel Konif
150	à	Ain Kista

Trois gisements nouveaux ont été récemment découverts, savoir, à Tocqueville, à Bordj Redir, près de Sétif, et à Rio Salado.

A Tocqueville, on a extrait 218 tonnes qui ont été dirigées sur Bougie ; à Rio Salado on a produit 738 tonnes, et cela dans l'espace de cinq mois et avec 100 ouvriers seulement. La quantité vendue s'élève à 520 tonnes, le prix le plus bas ayant été de 40 francs la tonne.

La quantité totale de phosphates exportée a été de 199.104 tonnes, soit une augmentation de 41.226 tonnes sur l'année précédente.

Dernièrement on a découvert, aux environs de Tébessa, une mine de calamine, qui est actuellement exploitée par une société belge ; 1700 tonnes de zinc et 2.000 tonnes de plomb ont été exportées en Belgique.

Une maison française avait eu l'intention de construire, dans le voisinage de Philippeville, une fabrique d'acide sulfurique, mais il paraît que ce projet a été abandonné, pour divers motifs, et que c'est Bône qui a été choisi, aux lieu et place de Philippeville.

LE CAMPHRE A FORMOSE

(Foreign Office Annal Series)

Le commerce du camphre traverse, à Formose, une crise grave, et les transactions sont presque nulles. Cette circonstance est due, pour la plus grande part, aux exploits des nombreuses bandes de brigands qui infestent les routes et attaquent à main armée, les convois d'argent et de marchandises. A l'approche de la force armée, ces brigands se réfugient dans les mon-

tagnes, pour réapparaître à la première occasion favorable, et continuer leur besogne. Les actes de brigandages sont devenus si fréquents dans ces derniers temps, qu'aucun marchand n'ose envoyer de l'argent dans l'intérieur du pays, de sorte que les exploitations de camphre doivent forcément chômer. De plus, un grand nombre de plantations ont été entièrement détruites par les incursions fréquentes, et les négociants étrangers, engagés avec de gros capitaux, ont subi, de ce chef, des pertes très sensibles.

On peut dire qu'un tiers des plantations qui existaient, il y a deux ans encore, ne sont plus à même de produire du camphre.

Le produit est dirigé sur le port de Taïnan, d'où il est envoyé à Hong Kong. Dans le tableau suivant, on a réuni les chiffres relatifs aux quantités exportées dans ces six dernières années.

Année	Nombre de caisses exportées
1892	4,315
1893	6,691
1894	12,157
1895	10,145
1896	8,001
1896	3,057

Une caisse ontient 1 picul = 133 1/2 livres.

LE SOUFRE ET LE MANGANÈSE

HAKODATE (JAPON)

(*Foreign Office Annual Series.*)

Les exportations de soufre ont atteint le plus fort chiffre pendant la période quinquennale 1897-91, soit à peu près 17000 tonnes par an, mais, depuis lors, elles diminuent graduellement, et, l'année dernière, elles n'étaient que de 6723 tonnes. Cette année-ci on exportera vraisemblablement, en raison d'un stock assez considérable, 8 à 9000 tonnes, et, à partir de ce moment, les envois à l'étranger ne seront plus que 2 à 3000 tonnes par an. Tous les gisements de soufre sont ici d'origine volcanique, et les principales exploitations sont situées à Osoresan, Nambu, Atosanobori, Sharesan. Ces deux dernières mines sont presque épuisées et ne fournissent plus que 2 à 300 tonnes par an. Il est probable que les exploitations de soufre japonais cesseront complètement dans un avenir plus ou moins rapproché, par suite de l'extension de plus en plus considérable que prend l'industrie chimique au Japon.

Les chiffres d'exportations relatifs à l'année 1897 se répartissent comme suit :

Pays	Quantité Tonnes	Valeur Livres anglaises
Etats-Unis	4 523	16 470
Canada	1 000	3 700
Iles Sandwich	737	2 609
Chine	463	1 605
Total	2 723	24 383

L'exploitation de mines de manganèse remonte à l'année 1894. La production de cette année a été de 1300 tonnes, quantité qui, l'année suivante, est montée à 5700 ; elle était de 7500 tonnes, en 1896, et de 5200 tonnes l'année dernière, soit 19.700 tonnes pour une période de quatre ans. Les principales mines sont situées à Setanai, Aza Toshibetsu, les gisements sont très considérables et les minerais très riches.

Peroxyde %	Métal %	Métal %	Phosphore %
79,431	51.506	51,091	0,117
80,022	52‘810	55,042	0,083
83,525	54,440	56,474	0,156
87,300	58,693	57,135	0,109
90,277	57,886	57,094	0,131
93,062	59,436	57,169	0,169
93,746	59,233	58,357	0,096

Voici quelques données analytiques relatives à ces minerais.

LA QUININE A JAVA

(*U. S. Consular Reports.*)

Quoiqu'étant le principal centre de culture de l'écorce de quinquina, l'île de Java commence, maintenant seulement, à fabriquer du sulfate de quinine.

Le premier envoi destiné aux Etats-Unis et fait au mois de janvier 1898 comprenait 10.000 onces de sulfate de quinine, et, jusqu'à présent, ces exportations s'élèvent à 48.300 onces, représentant une valeur de 11.395 dollars.

Il n'existe qu'une seule fabrique et son succès est certain, d'autant plus que la récente guerre entre l'Espagne et les Etats-Unis a eu pour conséquence une hausse considérable du prix de sulfate de quinine.

En ce qui concerne la culture de l'écorce de quinquina, les résultats obtenus par les plantations gouvernementales ne justifient point l'opinion, généralement admise, que les entreprises privées sont mieux gérées. C'est ainsi que le gouvernement a réalisé, pendant l'année 1896, un bénéfice de plus de 38.500 dollars, tandis que, dans le même espace de temps, les planteurs propriétaires n'ont eu à enregistrer aucun succès financier.

L'ASPHALTE NAPOLITAIN

(*Foreign Office Annual Series.*)

Le mont Laviano, un des plus hauts sommets de la province de Saterne, atteint une hauteur d'environ 5000 pieds au-dessus du niveau de la mer. Il est essentiellement formé de calcaire riche en asphalte, et, en beaucoup d'endroits, on rencontre, dans la couche calcaire, des grès imprégnés d'asphalte.

Cette précieuse matière est l'objet d'une exploitation régulière, elle est de qualité tout à fait supérieure et se prête très bien à tous les usages qui nécessitent l'emploi de l'asphalte.

L'INDUSTRIE

DU SUCRE DE BETTERAVE

(*Foreign Office Miscellaneus Series*).

La consommation locale augmente d'année en année et peut être estimée, à l'heure actuelle, à 12,903 tonnes, ce qui représente environ un quart de livre de sucre par habitant, en admettant 128 millions d'habitants. Certes, cette consommation est loin d'égaler la consommation anglaise, soit quatre-vingts livres par habitant; mais il est hors de doute que, dans un avenir plus ou moins rapproché, la consommation russe atteindra le chiffre de la consommation anglaise. On voit par là quel champ énorme est ouvert, dans ce pays, à l'industrie sucrière, et, à ce propos, il est intéressant de comparer, au point de vue de la production et de la consommation locale, les différents pays producteurs de sucre. Voici quelques chiffres relatifs à l'année 1897.

Pays	Consommation par tête en livres	Population estimée	Quantité produite Tonnes	Quantité consommée par la population Tonnes
Angleterre	86,06	39,000,000	—	
Amérique	62,60	70,000,000	—	
Suisse	44,66	2,895,000	102,000	57,719
Danemark	45,41	2,300,000	—	—
Pays-Bas	31,30	4,732,000	156,800	66,122
France	30,61	38,800,000	703,300	532,942
Allemagne	26,78	51,650,000	1,821,000	621,578
Belgique	22,50	6,325,000	280,000	63,582
Autriche-Hongrie	19,81	43,456,000	929,900	389,125
Russie	8,25	128,000,000	644,900	483,872

La conclusion que ces chiffres permettent de tirer, c'est que ce sont précisément les pays qui accordent des primes d'exportation et dont la production est, pour ainsi dire, artificiellement réglée qui consomment le moins de sucre par tête d'habitant. L'abolition des primes d'exportation ferait certainement un bien à l'industrie sucrière de la Russie, en ce sens que les prix du marché hundial (Londres) subiraient une hausse en rapport avec la prime autrefois accordée, de sorte que les fabricants russes pourraient lutter, à armes égales, avec leurs concurrents allemands, autrichiens et français.

La production sucrière du monde entier, pendant les quatre campagnes 1893-94 à 1896-97, a été la suivante.

Sucre de betterave	1896-97 Tonnes	1895-96 Tonnes	1894-95 Tonnes	1893-94 Tonnes
Allemagne	1,800,000	1,615,111	1,844,586	1,381,603
Autriche-Hongrie	1,050,000	791,405	1,055,821	841,809
France	780,000	667,583	792,511	579,111
Russie	750,000	783,489	615,058	658,070
Belgique	265,000	260,000	243,957	240,317
Pays-Bas	145,000	106,829	84,597	75,015
Autres pays	170,000	169,120	156,000	113,610
Total	4,960,000	4,393,537	4,792,530	3,889,535
Sucre de canne	1,747,500	2,945,811	3,570,413	3.552,374
Total général	7,707,500	7,339,358	9,362,943	7,441,909

Pendant la campagne 1896-97, le nombre de fabriques en travail s'est élevé à quatre cents en Allemagne; cent onze, en Belgique; deux cent dix-sept, en Autriche; trente en Hollande; trois cent cinquante-huit, en France, et deux cent trente-cinq, en Russie.

En 1896, la Russie a exporté, en Angleterre principalement, 149,482 tonnes. Il n'est pas douteux qu'un grand avenir est réservé à l'industrie sucrière de la Russie, et que la consommation locale prendra un essor considérable. Mais ceci n'est possible, que si le système de taxes et d'impôts actuellement en vigueur est radicalement changé. Car, à l'heure présente, le consommateur Russe paye, pour le sucre fabriqué en Russie même, trois fois autant que l'étranger qui l'achète sur les marchés étrangers. Par le même fait, les exportations subissent un notable développement, et lorsque le chemin de fer transibérien sera entièrement construit, la Russie pourvoira probablement aux besoins de la Chine et du Japon.

LE SOUFRE NAPOLITAIN

(*Foreign Office Annual Series.*)

Les mines de soufre sont la propriété de la *Societa Mineralogica Napolitana* et se trouvent à proximité de la ville d'Oliveto, à 10 kilomètres environ de la ligne de chemin de fer qui relie Eboli à Naples. Cette ligne touche les importants ports de Salerne, de Torre, d'Auminziata et de Naples.

La principale mine est un ancien volcan qui, quoique éteint, émet encore, quand on le creuse, d'abondantes quantités de gaz sulfureux, d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré.

Un grand nombre de gisements sulfurés donnent jusqu'à 20 % de soufre.

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse chimique et microbienne des eaux d'alimentation, par MM. BAUCHER, Pharmacien principal de la marine en retraite, etc., et G. DOMMERGUE. Expert-chimiste diplômé de la ville de Paris, — Paris, Pelliot et Hofman, 26, rue du Roi de Sicile.

Ce petit opuscule contient un certain nombre de documents extra-analytiques relatifs à l'eau et à son rôle dans l'alimentation, puis une étude aussi détaillée et complète que possible des procédés de dosage des éléments contenus dans l'eau ; enfin un exposé des méthodes employées pour la recherche des microbes dans les eaux. Les auteurs ont donné un grand développement à l'étude des procédés mis en œuvre pour la détermination qualitative et quantitative de ces infiniments petits. Le pharmacien et le chimiste trouveront là tous les documents les plus importants pour l'étude des microbes les plus dangereux, tels que le bacille d'Eberth, le coli bacille, le bacille du choléra. En somme on peut dire que ce petit livre est un résumé très clair et très méthodique de tous les moyens indiqués pour la détermination de la valeur alimentaire d'une eau. Les renseignements qui y sont consignés suffiront largement à tous ceux qui auront à faire une analyse chimique et microbienne.

Les terres rares, *Minéralogie — Propriétés — Analyse,* par P. TRUEHOT. 1 volume in-8° carré de 315 pages, avec 6 figures, cartonné à l'anglaise. Prix : 5 francs (Georges Carré et B. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris).

Cet ouvrage fixe le détail des connaissances physiques et chimiques que l'on possède actuellement sur les métaux des terres rares. Leurs applications à l'éclairage et le grand nombre de documents qu'elles fournissent à l'analyse en font un sujet d'une puissante actualité scientifique. L'auteur a divisé son ouvrage en trois parties.

1° La partie minéralogique, comportant un tableau des minéraux des terres rares, l'étude détaillée des principaux d'entre eux, en particulier des sables monazités qui sont actuellement exclusivement employés à la fabrication des manchons incandescents, et enfin un aperçu sur la situation géographique des principaux gisements.

2° La partie générale, dans laquelle se trouve la description de chacun des métaux rares, et de leurs sels à acides minéraux et organiques.

3° La partie analytique, comprenant tout ce que l'on sait actuellement sur les différentes méthodes de fractionnement et de séparation, les caractères analytiques des différents métaux rares et, enfin, les divers procédés d'analyse des produits commerciaux, nitrate de thorium, précipité des thorium, sables monazités, manchons à incandescence, etc.

La maison Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins) vient de publier, comme chaque année, l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1899. — Ce petit volume compact contient comme toujours une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de l'ingénieur-constructeur P. Gautier, *sur* le Sidérostat à lunette de soixante mètres *de foyer et de* 1,25 *m. d'ouverture,* qu'il construit pour l'Exposition de 1900 ; la *Notice sur les ballons-sondes,* par M. Bouquet de la Grye, et la *Notice sur la Géodosie moderne de France,* par le colonel Bassot. In-18 de VI-784 pages, avec 2 cartes magnétiques : 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85).

Les recettes du distillateur, par ED. FIERZ, Liquoriste, un volume in-18 jésus ; 1899, 2 fr. 75.

Ce petit volume ne contient aucune théorie, aucune étude trop générale, mais uniquement des *recettes*.

Après une vingtaine de pages de généralités, l'Auteur donne les recettes de fabrication de 140 liqueurs, crèmes, amers, spiritueux et sirops divers, et termine par l'indication de la composition de divers colorants indispensables au distillateur.

Si le fabricant de liqueurs ne se contente pas de suivre les conseils ci-dessus, mais qu'il donne encore ses soins à l'étude des matières premières, de manière à arriver peu à peu à une connaissance approfondie de leurs propriétés, on peut dire qu'il parviendra à éviter toute erreur dans la fabrication.

EXTRAIT DE LA TABLE DES MATIÈRES

Introduction. Généralités. Conditions que doivent remplir l'alcool, le sucre et l'eau : l'alcool, le sucre, l'eau. Cuisson rationnelle du sucre. Plantes, racines, écorces de fruits, fleurs, semences et épices. Goût et odeur des principaux ingrédients végétaux. Procédés de division des racines, écorces, bois, semences, etc. Production des alcools aromatisés : par distillation, par digestion, par macération. Traitement des essences. Dissolution et conservation des matières colorantes. Fabrication des liqueurs. Volumes et poids.

Liqueurs (62 recettes). Crêmes (12 recettes). Amers (45 recettes). Spiritueux divers (13 recettes). Sirops de punch, façons Cologne et Dusseldorf (17 recettes).

Teintures et colorants. Colorants au sucre. Eau de fleurs d'oranger ; framboisée D ; framboisée D surfine. Teinture de cochenille, jaune, de safran M, de vanille M, verte, violette. Remarque.

Le gaz Riché, *ses applications industrielles*, par Ch. Vigreux, ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'Ecole Centrale et Eug. Bardolle, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, ingénieur civil. Paris, Masson et Cie, 1 vol. in-16 avec figures dans le texte, 2 francs.



PETITES NOUVELLES

Concours

Pour l'admission à l'emploi de Stagiaire au Laboratoire de Chimie

Les Stagiaires admis à la suite du Concours pourront être nommés Chimistes ou Experts-Inspecteurs après une année d'exercice.

Le Préfet de police,

Vu l'arrêté en date du 14 décembre courant relatif à la création de l'emploi de Stagiaire au Laboratoire de Chimie ; sur la proposition du Secrétaire Général.

Arrête :

Article premier. — Un concours pour l'admission à l'emploi de Stagiaire au Laboratoire de Chimie aura lieu le 20 *février* 1899 à la Préfecture de Police.

Traitement annuel ; 2,100 francs.

Le registre d'inscription sera ouvert le 20 *décembre* 1898 et clos définitivement le 19 *janvier* 1899, à 4 heures.

Aucune demande ne sera acceptée après cette date.

Art. 2. — Les candidats devront réunir les conditions suivantes :

1° Être âgés de plus de vingt et un ans et de moins de trente ans ;

2° Avoir satisfait à la loi militaire.

3° Avoir été examinés par le Médecin en chef de l'Administration et reconnus physiquement aptes à remplir l'emploi dont il s'agit ;

4° Justifier soit de seize inscriptions en médecine, soit de douze en pharmacie, soit de trois ans de stage dans un laboratoire de chimie comme préparateur ou être licenciés ès-sciences physiques ou diplômés d'une des Ecoles suivantes :

Ecole centrale,
Institut agronomique,
Ecole de physique et de chimie,
Institut chimique de Nancy,
Ecole de chimie de Bordeaux.

En déposant au Secrétariat Général (Service du Personnel) une demande sur papier timbré, ils devront produire les pièces suivantes :

1° Extrait authentique sur timbre de l'acte de naissance ;

2° Extrait du casier judiciaire ayant moins d'un mois de date ;

3° Pièces militaires : certificat de bonne conduite au corps et livret militaire ou certificat d'exemption ;

4° Feuille d'inscription pour les étudiants en médecine et en pharmacie ; certificats authentiques pour les candidats ayant manipulé dans un laboratoire de chimie ; diplôme pour les licenciés et les élèves des Ecoles désignées ci-dessus ;

5° Notice faisant connaître les antécédents et les études des candidats. Cette notice doit être accompagnée des diplômes, certificats, etc., à l'appui.

Art. 3. — Le concours, auquel seront appelés les candidats dont la demande aura été agréée par le Préfet de Police, comprendra trois séries d'épreuves :

1° Une épreuve écrite consistant en une rédaction sur un sujet de connaissances générales relatif aux altérations ou falsifications de denrées. — Deux heures seront accordées aux candidats pour cette rédaction.

2° Une épreuve orale comportant des questions sur la chimie générale, les falsifications les plus communes et les principaux moyens de les reconnaître ; les lois et règlements relatifs à la salubrité des marchandises.

3° Une épreuve pratique au laboratoire.

Un exemplaire du programme complet sera mis

à la disposition des candidats qui auront réclamé leur inscription.

Art. 4. — La liste, par ordre de mérite, des candidats jugés admissibles par la Commission d'examen sera définitivement arrêtée par décision du Préfet de Police.

Les nominations n'auront lieu qu'au fur et à mesure des vacances.

Art. 5. — Le Secrétaire Général est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Le Préfet de Police, Charles BLANC

Par le Préfet de Police :
Le Secrétaire Général,
E. LAURENT Paris, le 15 décembre 1898.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.
Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1899
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Traitement des ulcères cornéens graves par les injections d'iode et de calomel, dans une région éloignée de l'œil ; par le Dr G. Cipriani.

Physiologie :

Remarques critiques sur les nerfs cardiaques ; par le Prof. Leyden.

Pathologie interne :

Rupture de l'artère coronaire gauche, hémopéricarde, affaiblissement du pouls de la carotide droite et des artères radiales ; par Laurence Humphrey. — Prof. Razetti : Hépatite suppurée des pays chauds. — Prof. Licéaga : Etiologie de la fièvre jaune.

Pathologie nerveuse :

Paralysie de Landry ; par A. Taylor. — Hémiplégie spasmodique avec athétose ; par le Prof. Araos Alfaro.

Bactériologie :

Germes pathogènes passant directement de l'organisme dans la sécrétion lactée ; par Calandra.

Sociétés savantes :

Société de Chirurgie ; par le Dr Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1899
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LE KIESELGUHR
ET LES AUTRES TERRES D'INFUSOIRES

Par M. **John Moss**.

(*Pharmaceutical Journal*).

Kieselguhr est le nom allemand d'une variété de terre d'infusoires très abondante dans la province du Hanovre. C'est une roche siliceuse, plongeant à 150 pieds et formée par l'agglomération d'une infinité de diatomées fossiles. Prise à la surface, elle est blanche et constituée par de la silice presque pure; provenant de parties profondes, elle est grise et plus ou moins souillée par des débris de matières organiques. La matière organique peut cependant être détruite par une calcination modérée, et alors le Kieselguhr acquiert une coloration qui varie du jaune crème au jaune rougeâtre, suivant les quantités d'oxyde ferrique en présence. Les acides les plus forts n'attaquent guère cette substance, mais les alcalis en fusion la désagrègent facilement, ce qui permet d'obtenir une variété de verre soluble.

En France, on rencontre une terre siliceuse analogue, et on lui donne le nom de randanite (de Randan, dans le Puy-de-Dôme). De riches dépôts se trouvent également en Ecosse, près d'Aberdeen et dans l'île de Mull, en Norwège, où le produit est connu sous le nom de bergmehl, dans l'état de Virginie, aux îles Bermudes, en Australie, en Algérie, dans la Nouvelle Galles du Sud et dans bien d'autres parties de l'ancien et du nouveau continent.

Je me propose de passer en revue les différentes variétés de terres d'infusoires, et, pour éviter une confusion de noms, je les appelerai uniformément diatomite, rappelant ainsi leur origine indubitable.

1. Kieselguhr : on reconnaît ici les formes suivantes : *Surirella*, *Gaillonella*, *Diadesmis*, *Pleurosigma*, *Synedra*, *Stephandiscus*, *Spongolithis*, *Amphora*, *Melosira*, *Navicula*.

2. Diatomite écossaise. Cette variété renferme surtout les individus suivants : *Diatoma*, *Cymatopleura*, *Synedra*, *Gamphonema*, *Cocconema*, *Surirella*, *Primularia*, *Rhabdonema*.

3. Diatomite de Virginie. Une couche profonde de 18 pieds forme le sous-sol de toute la villa de Richmond. Cette variété est si compacte, qu'on peut en façonner divers petits objets, mais, en même temps, elle est très légère et friable. Elle se distingue par le nombre et la beauté des formes qui la constituent, parmi lesquelles prédominent : *Cosciusdiscus*, *Dichyolampa*, *Rhabdonema*, *Triceratum*.

4. Diatomite australienne. C'est une belle poudre blanche, formée presqu'entièrement par le genre *Tetracyclus*, on y rencontre aussi parfois des *Pleurosigma*, des *Surirella*, des *Amphora*, des *Diatoma*.

5. *Diatomite norwégienne*. Connue sous le nom de bergmehl, cette variété renferme une grande proportion de matière organique, ce qui a permis d'en faire, en cas de disette, une sorte de pain, en la mélangeant avec une certaine proportion de pâte de farine : d'où son nom de « farine de montagne ».

L'examen de huit échantillons de diatomite, provenant de diverses sources, révèle des différences de composition très grandes.

Dans aucun cas, la teneur en silice n'a dépassé 95 % et souvent même elle n'atteint que 70 %, le reste étant constitué par l'eau hygroscopique, la matière organique, l'oxyde ferrique et l'alumine. L'humidité oscille entre 2,68 et 7,8 %, la moyenne étant de 5,73 %, la matière organique intervient pour 2,43 à 23,6 % avec une moyenne de 7,43 %.

Depuis 1866, la diatomite est largement employée dans la fabrication de la dynamite. C'est que ce produit est à même d'absorber une plus forte proportion de liquide que toute autre substance similaire. Ainsi, elle absorbe trois fois son poids de nitroglycérine, et alors elle peut être facilement travaillée en blocs compacts.

Elle est également utilisée à la préparation de l'acide sulfurique dit sec. Une partie de diatomite est imbibée de 3 ou 4 parties en poids d'huile de vitriol, de telle manière qu'elle constitue une poudre mobile, pouvant être travaillée avec des outils en fer et enfermée, pour être envoyée au loin, dans des récipients en fer, sans que le métal soit attaqué. Mais il est douteux que le produit ainsi obtenu soit appelé à un grand succès.

La diatomite constitue également le véhicule d'un certain nombre de poudres désinfectantes, en ce sens qu'elle est imbibée de 10 à 20 % d'acide phénique ou d'une autre liquide antiseptique. Ces poudres à base de diatomite sont beaucoup plus légères que les produits similaires préparés à l'aide de la craie ou de la chaux, et elles présentent l'avantage de flotter à la surface du liquide dans lequel elles sont jetées. Une livre de poudre désinfectante à base de diatomite occupe le même volume que trois livres de poudre à base de craie ; on peut, en outre, employer ici les variétés les plus impures.

Une autre application très importante de la diatomite résulte de la facilité avec laquelle les métaux se laissent polir par ce produit, soit qu'il soit employé seul, soit qu'il soit transformé en pâte molle, à l'aide d'une certaine quantité de paraffine. Il est évident que, pour l'utiliser au polissage des métaux, il faut lui enlever soigneusement toutes les parties grossières, de peur d'endommager la surface métallique à polir.

J'ai essayé d'incorporer à la diatomite, du silicate de soude et une matière fibreuse (poils de vache), et j'ai obtenu ainsi un calorifuge de grande valeur. Par son emploi, la perte de chaleur par rayonnement a été notablement diminuée, sinon complètement évitée, et cette circonstance a eu pour résultat immédiat une grande économie de combustible. De plus, la température de l'atelier a été modérée, au grand avantage des personnes qui y étaient occupées.

On dit que la diatomite peut recevoir une application utile dans la fabrication de savons, et il est certain qu'elle peut être largement utilisée pour la pré-

paration de l'outremer et de l'écume de mer artificielle.

Toutes ces précieuses propriétés de la diatomite permettent d'entrevoir son application à certaines opérations et à quelques produits pharmaceutiques. Dans la plupart des cas, il faudra qu'elle soit débarrassée des particules dures qu'elle renferme presque toujours et qu'elle soit exempte de matière organique.

Avant tout, j'ai essayé de l'employer comme matière filtrante, et j'ai constaté qu'elle peut rendre de grands services, à ce point de vue spécial. La diatomite n'est attaquée que par les solutions alcalines très concentrées et chaudes, mais il convient d'ajouter que le pharmacien n'a guère à manipuler ses produits. Un autre avantage, non moins considérable, réside dans le fait que la diatomite, savamment employée, ne bouche pas, à la longue, la douille de l'entonnoir, comme il arrive fréquemment avec le talc ou l'amiante. Il en résulte que la filtration est beaucoup plus rapide et l'on obtient des filtrats d'une limpidité parfaite.

Mais la diatomite peut être utilisée également dans la préparation de poudres dentifrices, et, dans ce cas, on choisira de préférence un produit très blanc et se présentant à l'état de poudre impalpable. On pourra l'additionner, suivant les cas, le bicarbonate de soude, de borax, de craie précipitée, etc. D'un autre côté, en vertu de son énorme pouvoir absorbant, elle est toute indiquée pour servir de base aux poudres médicamenteuses, car l'acide borique, l'oxyde zincique, le kaolin, l'acide salicylique, l'iodoforme, le thymol, etc., peuvent impunément lui être incorporés. Mais elle peut aussi servir à la préparation de produits pharmaceutiques à l'usage interne, parce qu'elle constitue une matière absolument neutre et insoluble dans le suc gastrique. A ce propos, on peut se demander, quelle est la quantité maxima de silice à l'état de grande division qui peut être impunément introduite dans l'économie animale. Je crois qu'on peut faire absorber, sans danger aucun, des quantités relativement considérables (jusqu'à un grain = 0.053 gr.) N'a-t-on pas vu les paysans norwégiens absorber, en temps de famine et de disette, des onces et même des livres de diatomite par semaine, sans qu'ils aient ressenti aucun malaise sérieux pouvant être attribué à la substance en question ?

LA PÉNURIE D'ETAIN

(*Scientific American*).

C'est un fait bien connu que l'étain n'est que faiblement répandu dans le monde. Tandis que les champs d'or couvrent une surface de plus de 1,500,000 milles carrés, les gisements d'étain n'ont qu'une aire de 12,500 milles carrés à peine. Il y a sept districts stannifères, en Europe, produisant environ 8,300 tonnes d'étain par an, et les mines de Cornouailles seules y interviennent pour 800 tonnes environ. L'Asie possède deux gisements d'étain ; celui d'Hunan, en Chine, pourrait produire, selon les autorités en la matière, 10 à 12000 tonnes par an, mais n'en produit que 2500 tonnes à peine ; celui des Straits Settlemets et des pays adjacents produit 58,000 tonnes par an, constituant ainsi la source d'étain la plus riche du monde entier. L'Afrique, autant qu'on le sache, ne renferme pas de sources d'étain et l'Amérique du Nord n'en a qu'une ; dans l'Amérique du Sud, le dépôt strannifère s'étend en Bolivie et au Pérou, et produit moins de 4000 tonnes par an ; l'Australie fournit environ 6000 tonnes par an.

LE COMMERCE EXTÉRIEUR DE LA FRANCE

PENDANT LE PREMIER TRIMESTRE DE L'ANNÉE 1898.

Par **M. Gloria**.

(*Bulletin Société Ind. de Rouen*).

La publication récente faite par l'administration des Douanes des chiffres relatifs au commerce extérieur de la France pendant les six premiers mois de l'année 1898 donne les résultats suivants :

IMPORTATIONS EN MILLIERS DE FRANCS

Mois	Année 1897	Année 1898
Janvier	342,869	356,068
Février	339,731	369,513
Mars	330,325	404,620
Avril	315,998	343,943
Mai	310,742	386,021
Juin	291,051	424,791
Totaux	1,930,716	2,284,956

Ainsi que le montre ce tableau, les importations de l'étranger en France, s'étaient élevées pendant les six premiers mois de l'exercice 1897 à la somme de. 1,930,716,000 fr.

Tandis que pendant la période correspondante de 1898, elles ont atteint le chiffre de . . . . 2,284,956,000 »

D'où une augmentation des importations de. . . . . 354,240,000 fr.

Cette plus value des importations s'explique : elle provient, en grande partie, de la nécessité où s'est trouvée la France de pourvoir à l'insuffisance de la récolte de 1897, en demandant à l'étranger pour 322 millions de céréales, du blé notamment.

Il est assurément indispensable que, en cas de manque de production de notre sol, nous puissions combler le déficit par des achats à l'extérieur, mais ne semble-t-il pas qu'il serait préférable, puisque nous sommes grands consommateurs de pain, d'encourager nos agriculteurs à augmenter leurs ensemencements de blé, afin de tendre à ce que cette éventualité qui, en réalité, n'est qu'un pis-aller, se présente de moins en moins à nous, ou en tout cas, pour des quantités peu considérables ? Je le pense.

Sans doute l'application du droit de douane de sept francs par quintal a déjà donné des résultats féconds, en ce sens que nos cultivateurs, ayant vu dans cette taxe un encouragement évident, avaient depuis quelque temps, donné de l'extension à la cul-

ture du froment, sans quoi le déficit à combler eût été plus important qu'il ne l'a été.

Mais nous ne saurions perdre de vue que ce droit de douane de sept francs ne suffit pas à lui seul à placer notre pays sur le pied d'égalité avec les nations concurrentes, et il nous faut, une fois de plus, constater ici que notre agriculture souffre des énormes écarts de change existant entre notre monnaie et celle de plusieurs nations étrangères ; or, cela étant, il est certain que le rétablissement du bimétallisme, sans effacer ces différences que subiront longtemps encore les pays à finances avariées, les atténuerait dans une large mesure et permettrait à nos agriculteurs, moins désarmés vis-à-vis des peuples exotiques, d'ensemencer plus de blé et, par la même, de procurer à la France plus de sécurité pour son alimentation, de régularité dans les cours, et lui épargnerait les sorties d'or importantes dont les achats de blés exotiques sont la cause première ; considération qui a d'autant plus de valeur, ainsi que nous pourrons en juger dans un instant en parlant des exportations, que si les nations concurrentes drainent notre or pour se payer de nos achats, elles se montrent peu empressées à nous le retourner en nous demandant nos produits.

Et maintenant, si de ces 354 millions représentant le chiffre de l'augmentation des importations étrangères en France pour le premier semestre de 1898, nous retranchons 322 millions, il reste 32 millions, dont 21 concernent les vins ; quant au solde, ou 11 millions, il ne porte même pas sur les matières premières nécessaires à l'industrie ; au contraire, celles-ci sont en déficit sensible comparativement à 1897. La moins-value se chiffre par 25 millions, dont 9 pour le coton en balles seulement ; on le voit, situation mauvaise pour l'agriculture et rien moins que brillante pour l'industrie. Tel est le bilan qui ressort de l'examen des importations. Or, la situation n'est point modifiée par la production des exportations, au contraire.

Pendant le premier semestre de l'année 1897, nos exportations se sont élevées à la somme de. .	1,806,436,000 fr.
Tandis que, au cours de la période correspondante de 1898, elles n'ont atteint que le chiffre de	1,688.429,000 »
Soit une différence en moins de . . .	118,007,000 fr.

EXPORTATIONS EN MILLIERS DE FRANCS

Mois	Année 1897	Année 1898
Janvier.	241,209	239,369
Février.	250,762	244,506
Mars	323,616	316,143
Avril	341,429	332.715
Mai	352,346	243,879
Juin.	297,074	311,817
Totaux. . . .	1,806,436	1,688,429
Différence en moins pour 1898	118,007,000 francs.	

Non seulement ce résultat apparaît comme absolument négatif, mais il convient de remarquer que la moins-value qu'il enregistre porte presque exclusivement sur les objets fabriqués, ce qui indique le marasme dans lequel se débat l'industrie française. C'est ainsi que les tissus de laine sont en décroissance de 44 millions, ceux de soie 9 millions, enfin les tissus de coton sont en perte de 3 millions.

D'autres spécialités essentiellement nationales subissent aussi le coup de la réduction qui caractérise le mouvement du semestre écoulé. Citons les articles de Paris qui perdent 4 millions 1/2, les modes et fleurs dont le chiffre d'affaires a diminué de 5 millions. Voilà certes des industries que le traité de commerce et de navigation projeté entre la France et le Japon n'enrichira pas. Et il en serait de même de la fabrication des brosses, de la confection des parapluies, de l'horlogerie et de bien d'autres encore.

Car, il en est de ces industries comme de beaucoup d'autres en France ; il faut qu'elles soient protégées au lieu d'être livrées sans défense à la concurrence de nations qui, lorsqu'elles ne sont pas avantagées par des différences sur le change ou les bas prix de la main d'œuvre, parviennent, par suite d'habiles traités et par les richesses naturelles de leur sol, à nous acheter de moins en moins et à nous vendre de plus en plus. Et c'est ici, qu'un parallèle entre le mouvement commercial des Etats-Unis, que j'ai déjà étudié (*Bulletin n° 2*, *Année* 1898), et celui de la France peut être particulièrement intéressant.

Les Américains ont fait depuis un demi-siècle, mais surtout depuis vingt-cinq ans, un pas énorme dans la voie du progrès industriel et commercial. Leurs exportations, dont nous parlerons tout à l'heure, sont passées de 540 millions de dollars, chiffre de 1876, à 1,281 millions en 1898. D'où provient ce développement ? Du régime économique que les Américains ont adopté dès qu'ils se sont sentis de taille à se suffire à eux-mêmes. Ils ont édicté des bills accentuant tour à tour un régime de protection qui tend à devenir la prohibition pure et simple. Et je crois pouvoir affirmer que, sous ce rapport, le bill Dingley, le dernier de tous, est un chef-d'œuvre du genre.

Cependant, avant d'arriver aux chiffres, je suis forcé de dire que, malgré ces conditions rigoureuses, ce bill prévoit le cas, où, par suite de l'application du tarif minimum pour certains produits dont l'écoulement les intéresse spécialement, les Américains consentiraient avec les nations concurrentes des conventions spéciales dites » de réciprocité ».

Or, nous avons déjà compris que ces conventions de réciprocité prévues par l'article 3 du bill Dingley, de même que la transformation de ces conventions en traités embrassant une période de cinq années, stipulés à l'article 4 du même bill, pourraient à la rigueur être acceptées si elles n'avaient pour point de départ les taxes exorbitantes inscrites à la base de ce tarif fameux ; mais en fait il n'en est pas ainsi, et en réalité on semble dire à la France : Acceptez tout d'abord les droits d'entrée que nous stipulons, si restrictifs soient-ils puisqu'ils vous ferment l'accès de notre marché ; accordez-nous néanmoins votre tarif minimum pour tels et tels produits dont la vente nous intéresse, et, à titre de réciprocité, nous vous concéderons une faible réduction sur les taxes dont vous vous plaignez. »

Eh bien, je dis que les réductions prévues par les conventions dites de « réciprocité », étant le plus souvent dérisoires, nous ne devons accueillir ces dernières qu'avec la plus extrême réserve. Les chiffres vont d'ailleurs vous prouver l'avance prise par les Américains et montreront que c'est à eux que leurs conventions de réciprocité ont dû le plus profiter.

	Exportations	Importations	Excédent des Exportations
En 1893-1894 (1)	891,908,000	647,775,000	244,133,000
1894-1895	807,538,000	731,970 000	75,568,000
1895-1896	882,607,000	779,725,000	102,882,000
1896-1897	1,050,993,000	764,730,000	286,262,000
1897-1898	1,231,312,000	616,053,000	615,259,000

Ainsi, en une année, les Etats-Unis voient leurs exportations augmenter de 118 millions de dollars ou 905 millions de francs, et ces exportations excéder les importations de 615 millions de dollars ou trois milliards soixante-quinze millions de francs. En résumé, tandis que les Américains recevaient pour 616.053.000 dollars de marchandises et produits divers, ils en expédiaient pour 1.231.312.000, soit précisément le double.

Mais ce n'est pas tout, car, tandis que les exportations des Etats-Unis doublent en une année, les importations sont réduites de 148 millions de dollars, dont 52 millions concernant les articles manufacturés, soit en francs : 260 millions. Tel est le résultat de la politique économique des Etats-Unis, résultat, dont la France supporte le redoutable contre-coup.

Voici un tableau (2) qui permettra de suivre la marche ascendante suivie par les Américains depuis l'année 1876.

Années fiscales finissant le 30 juin	Céréales	Coton	Approvisionnement de produits de laiterie	Pétrole	Total des 4 colonnes	Total de toutes les Exportations
	Milliers de dollars	Milliers de dollars	Milliers de dollars	Milliers de dollars	Milliers de dollars	Milliers de dollars
1876	131,181	192,659	92,325	32,915	449,081	540,384
1877	117,806	171,118	118,579	61,789	469,293	602,475
1878	181,177	180,031	124,845	46,574	533,229	694,865
1879	210,355	162,304	119,857	40,305	532,822	710,439
1880	288,036	211,535	132,488	36,218	668,279	835,638
1881	270,332	247,695	156,809	40,315	715,153	902,318
1882	182,670	199,812	122,020	51,232	555,736	750,535
1883	208,040	247,328	109,217	44,913	609,499	823,763
1884	162,544	197,015	114,353	47,103	521,016	739,461
1885	160,370	201,962	107,332	50,257	519,923	742,067
1886	125,846	205,085	90,625	50,199	471,757	679,490
1887	165,768	206,222	92,783	46,824	511,598	716,103
1888	127,191	223,016	93,058	47,042	490,308	695,845
1889	123,876	237,775	104,122	49,913	515,688	742,292
1890	154,925	250,968	136,264	51,408	593.562	855,777
1891	128,121	290,712	139,017	52,026	609,878	884,341
1892	299,363	258,461	140.862	44.805	742,992	1 029 893
1893	200,312	188,771	138,461	42,142	569,627	847,278
1894	166,777	210,869	145,270	41,499	564,416	891,907
1895	114,604	204,900	133,634	46,660	499.800	807,538
1896	141,350	190,050	131,503	62,383	525,300	882,606
1897	197,857	230,890	137,138	62.635	628,521	1 050 993
1898	333,750	230,650	165,314	55,200	784,915	1 281 111

(1) L'année fiscale, en Amérique, va du 30 juin au 30 juin.
(2) The Chronicle.

Mais il ne faudrait pas oublier que les Etats-Unis ne sont pas la seule puissance avec laquelle nous ayons à compter aujourd'hui, car l'inexorable loi de la concurrence nous a entourés de rivaux au profit desquels ce serait folie de sacrifier le moindre avantage.

En Europe, c'est d'abord l'Allemagne dont l'expansion économique a prouvé que, parmi ces rivaux, elle figure en bon rang, et à laquelle nous sommes liés par le traité de Francfort qui lui accorde « la clause de la nation la plus favorisée » ; puis, de l'autre côté de la Manche, l'Angleterre, dont le commerce extérieur annuel atteint dix-huit milliards, — plus du double du nôtre, — ce qui ne l'empêche pas de se protéger pour l'introduction d'une foule de produits dans son immense empire colonial, et que nous rencontrons partout combattant nos intérêts.

Quant à nos amis, les Russes, force nous est de constater que leur politique économique ne nous est guère favorable au point de vue des transactions entre les deux pays. C'est ainsi qu'en 1896, ils nous achetaient pour 25 millions de produits contre cinq cents millions à l'Allemagne, ce qui ne les empêchait pas de placer sur notre marché pour 178 millions de marchandises de toute nature. Evidemment, aux titres si justement appréciés qu'ont les sujets du Tzar à notre amitié, il faudrait pouvoir ajouter celui d'alliés commerciaux ; l'accord serait alors parfait.

Et si, de ce coup d'œil rapide, jeté sur l'Amérique et l'Europe, nous considérons ce qu'est la situation dans l'Extrême-Orient, nous y découvrons bien des sujets d'inquiétude pour la France, qui s'accumulent dans ces pays lointains en même temps que s'accentue le développement économique du Japon et les convoitises dont le viel Empire de Chine est l'objet.

Eh bien, il est probable que grâce à l'outillage dont ils sont maintenant pourvus, grâce aux richesses naturelles dont ils sont dotés, les peuples dont je viens de parler — sauf peut être les Russes que guideront d'autres intérêts — n'augmenteront pas le chiffre de leurs achats en France. Comme chaque jour et chaque statistique publiée tend à transformer cette probabilité en réalité, évitons au moins que ces nations nous concurrencent trop activement sur notre territoire, ce qui aurait pour effet d'anémier notre industrie, de drainer notre or à l'étranger et d'enlever même les moyens de subsister à la partie agissante et productive de notre pays.

La France doit donc rester fidèle au régime protectionniste dont elle a toujours obtenu des résultats satisfaisants ; en outre, il importe de rechercher, avec l'aide de la Science, les moyens de tirer partie du sol de son domaine colonial, en lui faisant produire certaines matières premières nécessaires à l'industrie, — comme le coton, par exemple, qui intéresse tant notre région, — et pour l'emploi desquelles nous sommes restés tributaires de l'Etranger, ce qui a le grave inconvénient de placer nos industriels dans un degré d'infériorité marqué contre lequel ils ont tant de peine à réagir.

BREVETS ALLEMANDS

(*Färberzeitung* 1898, *Heft* 13).

En jetant un coup d'œil sur la statistique comparative de l'office impérial allemand de 1897, nous voyons que le nombre des brevets notifiés dans le domaine de la classe 8 : Blanchiment, teinture, impression et apprêt, et de la classe 22 ; colorants, vernis et laques a notablement augmenté.

Ce cas est d'autant plus remarquable, que la notification de marques déposées dans le domaine des branches cotées a considérablement augmenté dans ces dernières années. L'on a sans doute compris qu'il était bien plus logique, dans ces branches de l'industrie, de faire breveter les articles et de déposer des marques de fabrique, que de s'en tenir au système, autrefois en vogue, du secret de fabrication.

Suit un résumé des notifications et concessions de brevets.

Nº de la classe	Objet de la classe	Notifications des concessions de brevets						Concessions par 100 notifications					Expirations 1877 à 1897	Brevets restés en vigueur	p. °/₀
		1893	1894	1895	1896	1897	1877/1897	1895	1894	1895	1896	1897			
8	Blanchiment, teinture, impression, apprêt. . . .	258/131	308/145	265/129	322/117	366/133	4086/1740	46	46,5	48,7	43,7	39,8	1285	495	27,8 °/₀
22	Colorants, vernis, laques. .	552/249	348/224	354/208	295/144	319/133	4889/2193	45,4	49,8	54,2	56.8	50.1	924	1269	57,9 °/₀

De ce résumé, on peut voir que le nombre des notifications a augmenté, tandis qu'il y a diminution pourcentale en concessions. Le pourcentage des brevets restés en vigueur est passable, la moyenne étant de 20,1 °/₀.

Cela nous permet de juger, jusqu'à un certain point, de l'importance et de la valeur des brevets pris dans ces différentes branches de l'industrie, car la valeur économique des brevets est d'autant plus grande qu'il y a de brevets en vigueur à la fin d'une année concernant une classe.

Jusqu'à présent, c'est la classe 22 qui occupe le premier rang.

Les notifications de marques déposées se résument ainsi :

Classe	Objet de la classe	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1891-1897
8	Blanchiment, teinture, impression, apprêt.	10	60	65	124	143	173	76	771
22	Colorants, vernis, laques	—	17	11	12	27	35	29	138

Le peu de notifications de marques déposées de la classe 22 s'explique par le fait qu'il ne s'agit ici ordinairement que de procédés qui ne peuvent pas être l'objet d'une marque de fabrique.

Dans la classe 8, les nombreux appareils de teinture sont souvent déposés à côté du brevet.

La statistique nous donne en général, un aperçu très satisfaisant en ce qui concerne le développement de la teinture et des industries relatives, et nous espérons que cet état de chose ne fera que s'améliorer avec le temps.

PROCEDE RAPIDE
D'INVERSION DES CLICHÉS

On trouvera souvent avantage à employer la méthode que vient d'indiquer M. Reisinger pour préparer un cliché retourné. Avec ce procédé, une plaque quelconque, même celles qui ont vu la lumière, peuvent être utilisées. On les sensibilise en les plongeant jusqu'à saturation, dans :

Bichromate de Potasse. . .	2 à 4 grammes
Eau	100 centimètres cubes
Alcool	4 » »
Ammoniaqae	quantité suffisante.

La proportion d'ammoniaque doit être juste suffisante pour virer en jaune la couleur rougeâtre de la solution. Lorsque la plaque est retirée du bain, la solution doit se répandre également sur toute sa surface ; si elle séjourne sous forme de gouttes sur la gélatine, on rince à l'eau et on éponge au papier buvard. Le séchage est effectué à l'obscurité. Pour les négatifs durs, on emploie une solution faible de bichromate et l'expression sera poussée loin, on agira contrairement pour les phototypes faibles. Généralement, l'impression doit être poussée jusqu'à ce que l'image apparaisse nettement en brun sur un fond jaune ; à ce moment elle est lavée à l'eau courante pendant une heure ou deux. Le lavage est suivi d'un développement effectué de préférence avec le révélateur suivant :

Eau	100 centimètres cubes
Ferrocyanure de potassium.	8 grammes
Métol.	1 »
Sulfate de soude.	6 »
Carbonate de soude. . . .	9 »

Ce révélateur se conserve, pendant quelques jours, même après usage, s'il est tenu en flacons bien bouchés. Les parties de la plaque sur lesquelles la lumière a agi se trouvent durcies, ce qui empêche la

pénétration du révélateur. Les parties non protégées par les noirs du négatif original se développent comme d'habitude. Le développement est suivi d'un bon lavage dans l'eau pure, puis dans l'eau acidifiée avec de l'acide acétique, puis de nouveau à l'eau pure. On fixe et on lave ensuite comme pour un négatif ordinaire. L'image obtenue est toujours de même type que l'original, un négatif donne un négatif; le sens seul est changé. (*Vie scientifique*).

LES BREVETS EN ALLEMAGNE

(*Färber-Zeitung*).

Le tableau ci-dessous montre, pour quelques industries seulement, l'accroissement du nombre de brevets accordés, en Allemagne, pendant les années 1877-97.

Classe	Désignation	Brevets demandés						Brevets refusés en %.					Brevets abandonnés	Brevets en exploitation %	
		1893	1894	1895	1896	1897	1877-97	1893	1894	1895	1896	1897	1877-97		
8	Matières décolorantes, conleurs.	258	308	265	322	366	4086	46,0	46,5	48,7	43,7	39,8	1,285	495	27.8
8	Impression	131	145	129	117	133	1780								
22	Matières colorantes, vernis . .	552	348	354	295	319	4889	45,4	49,8	54,2	57,8	50,1	924	1269	57,9
22	Laques	249	224	208	144	133	2193								

LES ANTISEPTIQUES
ET LA CONSERVATION DES ALIMENTS

[Nous lisons dans la *Vie Scientifique,* que dirige avec tant de compétence M. Max de Nansouty, l'article suivant, absolument vrai, et dont nos lecteurs feront bien de se pénétrer. La meilleure antisepsie est l'asepsie, et c'est avec l'asepsie que Péan eut autrefois le plus de succès; mais quand des produits antiseptiques sont pris à l'intérieur, la première question à se poser est de savoir comment ils seront éliminés et dans quel état ils laisseront les reins. C'est là ce qu'on oublie toujours].

Il est intéressant de remarquer que les nouveaux préceptes de l'hygiène ou de la thérapeutique mettent toujours longtemps à s'implanter; il faut, pour arriver à la persuasion, vaincre bien des opinions erronées, bien des manies routinières, et surtout cet empirisme qui s'est révélé de tout temps, le plus grand ennemi de la logique, et en particulier de la science médicale. Mais une fois la preuve faite et lorsque les bienfaits provenant de la nouvelle méthode ont été colportés et considérablement exagérés, lorsque l'engouement aussi nous a montré dans un corps la véritable panacée, il est bien difficile de rester dans les limites du raisonnable, et l'on voit, avec stupeur, appliquer à toutes les sortes de maladies un remède qui, au début, a été indiqué pour combattre un genre d'affection bien déterminé. C'est ainsi que l'antipyrine reconnue comme calmant de la neurasthénie a été administrée dans le cas de grippes pulmonaires, de maux de dents et même de rhumatismes articulaires. L'antisepsie nous offre des exemples encore plus frappants; on constata, il y a quelques années déjà, le pouvoir antiseptique de l'acide borique et même du borax et bien vite les médecins recommandaient de laver toutes les plaies avec de l'eau boriquée; l'emploi de l'acide borique se généralisa assez rapidement et l'on se servit aussi bien en chirurgie que dans les simples opérations hygiéniques de dissolutions faibles ou même concentrées de ce corps. Jusque-là il n'y avait aucun mal, l'acide borique étant un acide extrêmement faible, son action sur les tissus extérieurs ne peut être nuisible. Mais voici le raisonnement que se firent les industriels : puisque l'acide borique est antiseptique, il doit détruire les germes de fermentation et permettre de préserver longtemps certaines matières alimentaires, telles que le lait, le beurre, les conserves de légumes ou de viande, etc., et l'on trouve maintenant dans le commerce d'énormes quantités de beurres boriqués. Ce système, dit antiseptique, se répandit bien vite et fit le bonheur des industriels et des commerçants qui pouvaient écouler ainsi des produits plus ou moins altérés; or, on avait oublié une seule chose, s'était de se demander si l'acide borique est inoffensif, si son action sur l'organisme ne peut déterminer de graves troubles, si l'acide borique n'est pas un poison.

M. Ferdinand Jean nous a que trop convaincu par la lecture de son remarquable article paru dans l'*Hygiène Moderne* (septembre 1898). Je ne citerai pas tous les cas d'intoxication par l'acide borique qu'il décrit minutieusement, je ne répéterai point non plus l'opinion de tous les savants professeurs, car la cause est gagnée et ne demande pas un tel amas de preuves; je me permettrai toutefois d'emprunter à M. Ferdinand Jean, la description de quelques faits saillants et certains points particuliers de son argumentation.

« L'acide borique provoque toujours une inflammation des voies digestives, il exerce une action destructive sur les mucus et les cellules épithéliales et peut produire de la cardialgie et de l'albuminurie. Gowers avait déjà signalé les diarrhées, les nausées, les vomissements provoqués par l'ingestion du borax *à petites doses*; le Dr Féré a reconnu que le borax détermine des troubles intestinaux avec inappétence, sensation de chaleur et de pesanteur au creux de l'estomac et qu'il provoque des troubles de la sécrétion de la peau, qui peuvent entraîner une alopécie générale, de l'albuminurie, des éruptions d'acné, d'eczéma, de furonculose et que le borax s'élimine si

lentement de l'économie, qu'après une suppression d'ingestion de borax *de 40 à 50 jours*, on a pu constater la présence de l'acide borique dans les urines.

« Dans un rapport inséré dans les *Annales du Comité consultatif d'hygiène* », M. Proust mentionne les expériences qu'il a faites sur une série de jeunes chiens qui, ayant reçu dans la pâtée journalière *cinq décigrammes de borax*, ont tous succombé du cinquième au dix-neuvième jour de l'expérimentation.

Ce ne sont là que des exemples isolés choisis au hasard d'une longue nomenclature, nous pourrions citer encore Péligot, Lebon, Nocart, Armand Gauthier et, en général, les médecins et les chimistes qui se sont occupés de toxicologie.

Et dire que tous les jours nous sommes menacés d'empoisonnement ! Nous buvons du lait qui contient du borax ou de l'acide borique et nous graissons nos aliments à l'aide d'un corps essentiellement nocif.

Comment s'expliquer cette absurde manie qui consiste à faire de l'antisepsie la seule règle de l'hygiène et surtout cette affreuse méthode de conservation des matières alimentaires basée sur l'emploi des antiseptiques. Quel est le rôle d'un antiseptique ? Détruire les fermentations organiques, tuer les microbes qui, par leur travail incessant, enveniment et agrandissent la plaie ; les antiseptiques sont donc tous des agents de mort, d'inhibition, ils attaquent plus ou moins la cellule vitale et, par conséquent, ne doivent être employés intérieurement que dans des cas très rares. Constatons que les pouvoirs publics se sont montrés soucieux de la santé du consommateur et que, bien souvent, la vente des produits d'origine animale aseptisés chimiquement a été interdite par des circulaires ministérielles ; ceci n'empêchera point la fraude, et de même que le beurre n'est encore, la plupart du temps, qu'un mélange de margarine et de très peu de crème, cet aliment contiendra longtemps de l'acide borique destiné à cacher un commencement d'altération.

Autre exemple : depuis quelques mois on emploie beaucoup en médecine la formaldéhyde ou formol ; ce corps constitue un des meilleurs antiseptiques, mais son ingestion serait assez dangereuse comme celle, du reste, de toutes les aldéhydes peu carburées ; eh bien, il est rare de trouver du lait bon marché qui ne contienne pas une quantité plus ou moins grande de formol.

Ce que j'ai dit, ne s'applique pas, hélas ! qu'à la conservation du lait ou du beurre, les autres matières alimentaires sont toutes plus ou moins aseptisées, antiseptisées, médicamentées, sophistiquées en un mot, et nous pouvons nous attendre à atteindre une époque où l'on conservera la viande de boucherie à l'aide d'immersions dans des solutions faibles de sublimé corrosif.

Tout cela est vraiment bien triste ! il n'existera donc rien de vrai, de naturel, à la fin de ce siècle. Nous voyons dans ces abus deux tendances également déplorables, d'abord la généralisation de cet esprit de lucre qui subordonne la santé du client à la réalisation des bénéfices ; puis aussi l'affreuse, la perpétuelle routine ; nous connaissons un fait, une chose, par paresse et par incapacité cérébrale nous nous refusons la possibilité de nouveaux efforts et nous attribuons à la chose des propriétés qu'elle n'a pas, mais qu'elle devrait avoir pour réaliser nos vœux. Les hommes si nombreux qui font de l'acide borique l'antiseptique applicable dans tous les cas, le conservateur par excellence, laissent tristement songer à Raspail qui, devenu vieux, voyait dans le camphre la panacée universelle, et de médecin était tombé apothicaire ; celui-là avait pourtant du génie !

Joseph Girard,
Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

CONCOURS
DE LA
SOCIÉTÉ SUISSE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

1re *Question.* — La *Société Suisse des industries chimiques* ouvre un concours pour un travail qui doit être utile au développement de l'industrie électrochimique en Suisse et dont le sujet est laissé au choix des concurrents.

L'industrie électrochimique étant susceptible de grands développements en Suisse, il serait particulièrement intéressant d'étudier soit la fabrication électrochimique de nouveaux produits ou de produits déjà connus préparés jusqu'ici par les méthodes chimiques pures, soit des perfectionnements à apporter aux méthodes employées, soit enfin des utilisations nouvelles des produits fabriqués actuellement par l'électrochimie.

L'électrochimie est pour le moment appliquée spécialement à la fabrication des chlorates, des hypochlorites, de la soude et du chlore, du carbure de calcium, du carborundum ainsi qu'au raffinage du cuivre, etc., mais il est certain qu'elle peut être utilisée pour la fabrication de bien d'autres produits chimiques. Une étude approfondie d'un nouveau procédé électrochimique susceptible d'être introduit en Suisse ou même un perfectionnement d'une méthode déjà utilisée rentrerait dans la question proposée. Nous entendons par perfectionnement une utilisation plus complète de la force ou une modification d'un procédé amenant un abaissement important du prix de revient des produits fabriqués. Rentrerait également dans la question une utilisation nouvelle des produits fabriqués actuellement dans l'industrie électrochimique, comme par exemple celle des chlorates, du chlorure de chaux, du chlore résultant de l'électrolyse du sel marin, de l'hydrogène perdu dans la plupart des électrolyses ainsi qu'une nouvelle application de l'acétylène à la préparation par exemple de produits organiques. Une étude comparative des matières constituant les électrodes ou les diaphragmes pourrait aussi faire le sujet d'un travail. Les concurrents devront avant d'entreprendre leur ouvrage s'entendre avec le Jury afin de convenir ensemble du programme du travail.

Ils pourront s'inscrire jusqu'au 1er mai 1899.

La *Société Suisse des industries chimiques* a décidé de mettre à la disposition du Jury pour la réponse à cette question une somme totale de 2000 frs qui pourra être attribuée à un ou à plusieurs prix.

2e *Question.* — Construction d'un compteur pour la vapeur. L'industrie chimique consomme en général la vapeur en quantité variable et simultanément dans les différentes parties d'une exploitation.

L'eau de condensation est souvent entraînée avec le produit mis en travail et il n'est pas possible pour ce motif de la mesurer ; il peut se faire aussi que dans le cas où les eaux de condensation sont recueillies à part, les nécessités techniques d'une exploitation rendent cette mesure impossible.

Il serait cependant très désirable de pouvoir, même dans ces cas particuliers, mesurer la quantité de vapeur consommée dans une installation complète ou dans ses parties, au moyen d'un appareil placé sur la conduite de vapeur à la manière des compteurs à gaz ou à eau. Une approximation de 10 °/₀ serait suffisante au point de vue industriel, et l'on pourrait même se contenter dans certains cas de 15 à 20 °/₀. Le bon fonctionnement d'un appareil est rendu difficile par l'inégalité très forte de la consommation de la vapeur et la variation très grande de sa tension ; le Jury est prêt à donner aux concurrents, qui le désireront, de plus amples renseignements à ce sujet. Il faut, pour que l'on puisse espérer utiliser l'appareil en question dans la pratique, qu'il soit d'une construction suffisamment simple, d'un fonctionnement industriel sûr et d'un prix convenable ; il est indiqué d'après ces motifs de faire éventuellement abstraction d'un appareil à enregistrement automatique quelque désirable soit-il. Il importe peu, pour un grand nombre d'emplois, qu'il en résulte une diminution dans la tension de la vapeur, mais pour pouvoir être utilisé d'une manière générale, il est nécessaire que l'appareil n'entrave pas le passage régulier de la vapeur.

On n'admettra pour le concours que les appareils éprouvés expérimentalement d'une manière sérieuse ; le Jury devra pouvoir en contrôler l'efficacité et la limite d'erreur par des essais.

La *Société Suisse des industries chimiques* a décidé de mettre à la disposition du Jury pour la réponse à cette question une somme totale de 1500 frs qui pourra être répartie entre un ou plusieurs prix.

Le concours sera clos le 1er mai 1900 ; une prolongation éventuelle de ce terme pourra être accordée suivant les circonstances.

Tout Suisse ou étranger peut concourir pour les deux questions.

Les manuscrits rédigés en allemand ou en français devront être envoyés jusqu'au 1er mai 1900 au Président de la Société, M. le Dr Henry Schaeppé à Mitlödi (Glaris) ; ils devront être munis d'une devise et accompagnés d'une enveloppe cachetée portant en suscription la même devise et renfermant le nom et l'adresse exacte de l'auteur.

Dans le cas où le Jury estimerait que les meilleures solutions proposées ne sont pas suffisantes, il pourra être délivré un ou plusieurs prix secondaires de moindre valeur.

Les solutious envoyées *resteront la proprieté de leurs auteurs* qui pourront les utiliser comme bon leur semblera, la Société se réserve seulement le droit de donner connaissance à ses membres des travaux récompensés, soit en les faisant imprimer, soit autrement.

Le Jury est composé de :

MM. Prof. Dr G. Lunge de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich.
» Lorenz » »
» Gnehon » »
» Dr Nourrisson, Vallorbes.
» O. Neher, Mets.
» Fréd. Reverdin, Genève.
» Dr Geigy, Bâle.
» Dr H. Schaeppi, Mitlödi.
» Dr A. Landolt, Zofingue.
» C. Weber-Sulzer, Winterthur.



L'UTILISATION

DES FORCES MOTRICES

DU RHIN EN SUISSE

Le gouvernement cantonal de Zurich a récemment manifesté l'intention de monopoliser la puissance motrice du Rhin, sur tout le parcours de ce fleuve, à travers ou le long du canton de Zurich.

En établissant, aux endroits les plus appropriés, un certain nombre des stations hydro-électriques, on pourrait fournir, aux villes de Zurich et Winterthur, une quantité d'énergie électrique capable de répondre à tous leurs besoins, aussi bien sous le rapport de l'éclairage qu'au point de vue de la distribution de la force motrice. On pourrait également alimenter les centres de moindre importance, le rayon de la transmission variant de 25 à 40 kilomètres.

L'entreprise comporte une dépense de 25 millions environ et, étant donnée son importance, il nous a semblé intéressant d'en examiner sommairement les caractères généraux.

Puissance motrice du Rhin entre Schaffhouse et Bâle. — Le Rhin depuis la célèbre chute de Laufen, au-dessous de Schaffhouse, jusqu'à la ville de Bâle, coule sur une longueur de 220 kilomètres. La différence totale de niveau entre les deux points extrêmes étant de 107 mètres, il en résulte que la pente moyenne du fleuve est de 5 millimètres par mètre.

Dans cette partie de son cours, le Rhin longe les derniers massifs de la Forêt noire, qui ne donnent naissance qu'à des cours d'eau insignifiants. Sur la rive gauche, au contraire, le Rhin reçoit toutes les rivières qui descendent des Alpes suisses en se dirigeant vers le nord.

L'apport qui s'effectue ainsi dans le Rhin, entre Schaffhouse et Bâle, peut être considéré comme représentant approximativement les eaux coulant sur les deux tiers du territoire suisse (42 000 kilomètres carrés). Le dernier tiers correspond aux bassins du

Rhône, du Tessin et de l'Inn qui se dirigent respectivement vers l'ouest, le sud et l'est. Or, il tombe, en moyenne, dans les Alpes, une hauteur d'eau de 2 mètres par an et cette hauteur se réduit à 1 mètre dans les plaines de la Suisse. On peut donc estimer à 1m50 la chute moyenne des pluies sur toute l'étendue qui nous intéresse.

Le pourcentage de la chute des pluies, dans les différentes saisons, est le suivant :

Environ. . . .	10 % pendant	l'hiver.
»	25 »	le printemps.
»	40 »	l'été.
»	25 »	l'automne.
Total. . . .	100 %.	

En comptant 60 % pour l'évaporation et l'absorption, le volume total, résultant du drainage du Rhin et de ses affluents, atteindrait, à Bâle, la valeur suivante :

$$\frac{(29400 \times 1000000 \times 1,5)\ 0,40}{365 \times 24 \times 60 \times 60} = 500 \text{ m. cubes par seconde.}$$

Les jaugeages, effectués en divers points du Rhin, entre Schaffhouse et Bâle, ont permis de vérifier l'exactitude des résultats de ce calcul. Le tableau suivant résume ces expériences :

Endroit où ont eu lieu les jaugeages	Débits constatés		
	A l'étiage	En eaux moyennes d'hiver	Maximum en été
	mèt. cubes	mèt. cubes	mèt. cubes
a) A la chute du Rhin (Schaffouse).	70	125	1 000
b) A Eglisau (après les confluents de la Thür et de la Toss)	80	150	2500
c) A Waldshut (après le confluent de l'Aar). . . .	300	550	3600
d) A Bâle.	300	550	3600
MOYENNES.	185	337	2300

Ce tableau permet de constater qu'après le confluent de l'Aar, le débit du Rhin est 3,6 fois plus fort qu'auparavant, c'est-à-dire que le débit de l'Aar, qui reçoit la Reuss et la Limmat, est beaucoup plus considérable que le sien.

Les débits moyens de l'Aar, de la Reuss et de la Limmat, mesurés à leur jonction, à Turgi, près de l'ancien camp romain de Vindonissa situé à 36 kilom. de Zurich, sont les suivants :

Aar. . . .	200	mètres cubes par seconde.
Reuss. . .	150	— —
Limmat . .	50	— —

Au-dessus de Schaffhouse et en aval de Bâle, la pente moyenne du Rhin ne dépasse pas 2mm5 par mètre. Il est manifeste que cette pente est trop faible pour qu'on puisse songer à l'utiliser au point de vue de la force motrice. Mais, entre Schaffhouse et Bâle, non seulement la pente moyenne atteint 5 millimètres, mais il existe, en certains points particuliers, des dispositions naturelles se prêtant, d'une manière exceptionnelle, à l'aménagement d'usines hydrauliques.

Ainsi, à Laufen, une chute d'eau naturelle s'est formée à la suite de phénomènes d'érosion ; à Laufenbourg, ce sont des rapides qui s'étagent sur une assez grande longueur. En certains points, on constate des rétrécissements du lit qui se prêtent tout naturellement à l'établissement d'un barrage. Ailleurs, ce sont des sinuosités et des boucles dont l'ingénieur peut tirer un grand parti, en construisant des tunnels de dérivation.

Dans tous les cas, soit qu'on utilise la pente particulièrement considérable en certains points, comme à Laufenbourg, soit qu'on se décide à créer une chute par des moyens artificiels, c'est toujours aux endroits particuliers que nous venons de citer, que le Rhin se prête, d'une manière exceptionnelle, à l'utilisation pour les besoins industriels.

Dans les conditions normales de débit du Rhin, la puissance motrice, utilisable en différents points, peut être évaluée comme il suit :

Emplacements	Débit moyen par seconde	Hauteur de chute en mètres	Chev.-Vap. mesurés sur les arbres des turbines
	mèt. cubes	mètres	
1. Chute du Rhin (Laufen).	46	23	10 600
2. Rheinau.	93	7	6 500
3. Eglisau.	115	7	8 000
4. Kaiserstuhl (Weiach). .	122	4,50	5 500
5. Laufenbourg.	150	8	12 000
6. Rheinfelden.	210	7,5	15 700
7. Aeugst.	200	5	10 000

Soit un total de 57 300 chevaux-vapeur.

A la chute de Laufen, la moitié environ de la puissance disponible est déjà utilisée sur la rive droite du fleuve (située dans le canton de Schaffhouse), notamment par la fabrique d'aluminium de Neuhausen et par des ateliers de construction de wagons.

A Rheinfelden, la totalité de la force disponible sera absorbée par la station électrique, qui est actuellement en cours d'installation sur la rive droite et dont le *Génie Civil* a déjà parlé (1). La puissance disponible à Aeugst est destinée à être utilisée tout entière par la ville de Bâle.

La force motrice de Laufenbourg est moins favorablement située que les précédentes à cause de l'éloignement des grands centres industriels ; malgré cette circonstance, en apparence défavorable, elle sera utilisée, comme les autres, dans un avenir peu éloigné.

(*Génie Civil*). H. M.

(*A Suivre*).

NETTOYAGE DES EPREUVES
AU GÉLATINO-BROMURE D'ARGENT

Les épreuves sur papier au gélatino-bromure d'argent présentent souvent des taches jaunes dues à diverses causes. Pour faire disparaître ces taches, M. Hamblin conseille de soumettre l'épreuve à l'action d'une solution diluée d'hyposulfite de soude à laquelle on ajoute un peu d'acide acétique.

(1) Voir le *Génie Civil*, t. XXXI, n° 10, p. 145, et n° 12, p. 180.

D'autre part, *Photographic News* signale comme très efficace la méthode suivante : Après fixage et alunage, laver l'épreuve pendant un quart d'heure, et la plonger ensuite dans un bain composé de 250 grammes d'hyposulfite de soude, 25 grammes d'alun pulvérisé, 1.750 centimètres cubes d'eau bouillante. On dissout d'abord l'hyposulfite, puis on ajoute l'alun en remuant constamment. Le bain, d'apparence laiteuse, ne doit pas être filtré, mais il doit être secoué avant usage. Il se conserve bien et peut être employé indéfiniment (ceci n'est pas notre avis). Le bain doit être employé aussi chaud que le permet la fragilité de l'émulsion. Les taches disparaissent promptement, selon l'auteur, et, si l'épreuve séjourne assez longtemps, soit une dizaine de minutes ou plus, le ton d'image vire en une agréable couleur sépia. L'opération est complétée par un lavage très soigné. Il est essentiel de traiter d'abord l'épreuve par le bain d'alun ordinaire avant de procéder à l'enlèvement des taches.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie toxicologique, par J. Ogier, Docteur ès-sciences, Chef du Laboratoire de Toxicologie à la Préfecture de police, Membre du Comité consultatif d'hygiène publique. — Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris. — Un volume in-8° de 837 pages avec 86 figures dans le texte ; 16 francs.

Voici un traité qui. au moins, est écrit par un chimiste capable de faire une expertise.

Depuis longtemps M. Brouardel fait remarquer dans ses cours que tout médecin, de par son seul titre de docteur, pouvait être chargé d'expertises médico-légales. Ne faisant pas son métier des expertises, il est absolument incompétent pour résoudre les

cas qui lui sont soumis de par la loi, et il peut en résulter de graves erreurs qui s'étalent devant les tribunaux.

Autrement dit qu'il convient de ne s'adresser qu'à des médecins s'occupant de médecine légale et non de clientèle. Ces inconvénients qui n'existent ni à Paris ni dans les grandes villes sont fréquents dans les campagnes. Or, ce qui est vrai pour les médecins, il faut que les magistrats soient bien persuadés que c'est encore plus vrai pour les chimistes. Comment arrive-t-on chimiste expert près des tribunaux ? Tout simplement en se faisant nommer. Et une fois inscrit on peut du jour au lendemain, être arraché soit à ses cours, soit à ses recherches personnelles pour s'occuper d'une question absolument en dehors de son courant. Sera-ce dans son laboratoire ordinaire que l'on ira se livrer à une recherche toxicologique, alors que les impuretés sont partout ? Et puis, tout étant mis en ordre, est-ce que le personnel qui vous entoure a les habitudes voulues pour vous inspirer toute sécurité ? Nous aurions voulu précisément que dans son livre M. Ogier traitât ces points qu'il connaît mieux que personne et qui auraient amené, venant de lui, les magistrats à se rendre compte de ce que peuvent valoir certaines expertises. La question en valait la peine, car des chimistes médico-légistes, les magistrats auraient certainement conclu aux chimistes experts ordinaires. Quand les magistrats arriveront à cette conviction que tous les titres officiels, dont un expert sera revêtu, prouveront que l'expertise est précisément en dehors de ses occupations habituelles, les affirmations de cet expert seront sans valeur à

l'encontre de celles d'un chimiste, qui peut montrer ses états de service dans la question dont on l'aura chargé. Et alors un magistrat, avant de charger un expert près des tribunaux d'une question litigieuse sur les matières colorantes, par exemple, sera amené à se demander si, quoique chimiste, cet expert est compétent sur cette question très spéciale.

Il en est de la chimie comme du droit, les compétences sont nécessairement spécialisées. En feuilletant le savant ouvrage de M. Ogier, on verra que le premier chimiste venu ne saurait être capable d'être chargé d'une analyse médico-légale, et qu'il faut des années pour devenir expert en cette matière.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1899
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MARS 1899
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LE FUSIL DE CHASSE

SON ORIGINE, SES TRANSFORMATIONS, SA SITUATION ACTUELLE

Par **M. Arthur Nouvelle.**

Les armes à feu ont passé depuis 1350, par diverses phases ; à cette époque elles se composaient d'un lourd canon auquel un servant mettait le feu : c'est la première phase.

En 1393, la deuxième phase nous amène au fusil de chasse, où le coup de feu était commandé par la pression du doigt : un ressort ramenait en arrière la mèche, dès que la pression du doigt avait cessé. Ces armes furent employées jusqu'en 1530.

La troisième phase comporte l'emploi du silex : c'est le fusil à rouet que nous connaissons.

La quatrième phase nous amène au fusil à silex par percussion sur batterie, ce fusil était généralement en usage jusqu'au commencement du siècle.

La cinquième phase commence en 1808, où l'arquebuserie française arrive à déterminer l'inflammation au moyen de poudre fulminante.

La sixième phase nous amène au fusil se chargeant par la culasse ; de 1808 à 1833, un nombre considérable de brevets furent pris.

La septième phase comprend tous les fusils à percussion centrale ; c'est vers 1833 que l'éminent armurier Postel créa le fusil à percussion centrale, qui ne put être adopté en France qu'en 1867, rapporté par l'armurerie anglaise.

Enfin la huitième phase comprend les armes à chiens intérieurs, nées en France de 1829 à 1840, et qui nous revinrent d'Angleterre en 1880.

Les systèmes Anson et Duley sont ceux généralement adoptés par les armuriers. Le canon en acier fondu doit être substitué au canon Damas. Il a l'avantage de ne pas braser à chaque tonnerre les tenons qui doivent servir à son fonctionnement sur la culée.

Chaque arme, quelle qu'elle soit, possède :

1° Un mécanisme de percussion gauche ;

2° Un mécanisme de percussion droite ;

3° Un mécanisme de déclenchement appelé détente, placé en dessous ;

4° Un mécanisme d'enrayage placé en dessus.

Ces mécanismes constituent autant de mobiles séparés que la monture assemble, et le manque d'harmonie de leurs points de contact est souvent la cause de nombreux accidents et d'ennuis divers.

Tous les mécanismes particuliers sont supprimés et remplacés par un seul, qui groupe en lui-même d'une manière classique les quatre fonctions ci-dessus indiquées, plus une cinquième que l'on appelle l'interception.

On entend par intercepteurs des organes placés sur le passage des marteaux percutants, que seule la commande régulière des détentes fait fonctionner.

Il s'ensuit que, s'il survient une rupture soit au cran de l'arme, soit au bec de gâchette qui s'y enclenche, soit par toute autre cause, le choc inopiné du marteau sur le percuteur ne détermine plus un départ accidentel, puisque, dans ce cas, le chien ou marteau rencontre, dans son mouvement de chute, un bloc intercepteur contre lequel il se bute jusqu'à désarmement.

En ce qui concerne la prétendue supériorité du fusil anglais, il faut en rabattre.

Bien des personnes reviennent d'Angleterre avec un fusil anglais avec lequel elles tuent plus de gibier et l'attribuent à la supériorité de l'arme anglaise.

Le fusil anglais n'est pas meilleur que le fusil français, bien au contraire, il lui est fréquemment inférieur, et cependant il tue plus de gibier. L'explication est bien simple : autrefois, le chasseur étudiait le fusil qu'il lui fallait dans tous les détails, il était en communion d'idées avec son armurier.

Les nouveaux chasseurs français sont tout autres, ils ne veulent pas se donner le temps de choisir un fusil ou le donner à l'armurier français ; mais il en est tout autrement lorsqu'ils vont à Londres ; l'armurier anglais n'accepte pas de livrer un fusil purement et simplement, il ne veut livrer que des fusils convenant parfaitement bien à son client.

Lorsque le client se présente, il l'emmène à son tir pour déterminer avec le fusil d'essai la couche qui lui convient le mieux.

Le fusil d'essai, dit fusil Jones, qu'emploient du reste certains armuriers français, a une crosse articulée de manière à pouvoir faire varier à volonté la longueur, la pente et l'avantage de la crosse.

Pour déterminer approximativement la couche convenable pour le tireur, l'armurier lui remet le fusil d'essai, et, après l'avoir placé à 4 ou 5 mètres, lui dit de mettre le fusil promptement en joue en le visant à l'œil droit et il modifie la pente, la longueur, l'avantage jusqu'à ce que le fusil tombe tout naturellement en joue sur l'œil de l'armurier.

Cela fait, il conduit le client devant une cible de 4 mètres sur 8 mètres sur laquelle sont peintes six silhouettes d'oiseaux qui peuvent être masquées ou démasquées par des écrans à rabattement.

On fait alors tirer le client d'une quinzaine de mètres sur ces silhouettes en les démasquant à l'improviste, et après observations des écarts de tir, l'armurier modifie le réglage de la crosse jusqu'à ce que les écarts paraissent réduits au minimum. Il relève alors la longueur, la pente, l'avantage et les emploie pour la construction du fusil commandé.

L'amateur reçoit un fusil avec lequel il tue plus qu'avec son fusil français et, de là, en conclut qu'il est supérieur.

C'est donc le point capital auquel les armuriers français doivent tenir le plus : soigner le choix du fusil de manière qu'il soit absolument le fusil avec lequel l'amateur tue ; alors il le trouvera toujours supérieur.

Comme complément du travail de M. Nouvelle, voici un tableau relevé par M. Ernest Polonceau, rapporteur à la Société d'Encouragement, et donnant les importations et les exportations des armes de 1877 à 1897.

IMPORTATION ET EXPORTATION DES ARMES DE GUERRE ET DE COMMERCE DE 1877 A 1897

Années	Importations					Années	Exportations				
	Armes de guerre			Armes de commerce			Armes de guerre			Armes de commerce	
	Blanches	à feu		Blanches	à feu		Blanches	à feu		Blanches	à feu
		Portatives	d'affût					Portatives	d'affût		
	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes		kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes
1877	34	8231	553	9370	124253	1877	2915	898974	3221	8884	54964
1878	94	2028	2122	11457	137492	1878	66048	825024	96017	2948	53966
1879	101697	1707	»	11908	152406	1879	88256	918442	196455	6677	36433
1880	995	67742	2934	14439	150448	1880	284237	941370	422897	7008	41472
1881	291	28702	»	15305	157193	1881	45478	807456	92691	2466	54575
1882	61	550	»	16333	138177	1882	201	194847	78088	1910	38477
1883	1256	429	8306	23381	133573	1883	30340	765495	83172	2291	60589
1884	21	365	1192	26387	122768	1884	42096	299709	103565	9825	53945
1885	9	210	159	27927	104168	1885	25290	342745	263285	6149	47084
1886	203	78	80	23213	88962	1886	976	59499	160952	12107	56542
1887	»	246	2312	33590	57947	1887	»	5819	286008	13851	61263
1888	»	6	3461	32679	47699	1888	»	80673	176995	9922	48225
1889	»	558	6120	23458	52574	1889	»	21619	59092	11621	74786
1890	»	1079	1860	33973	65986	1890	»	115562	339896	12191	54796
1891	»	593	11642	30981	68024	1891	»	15602	212884	6084	74855
1892	»	503	53	27122	56731	1892	»	61606	352264	16895	65460
1893	»	1119	4342	26181	49713	1893	»	859603	474324	4744	41190
1894	»	828	20	25872	45452	1894	»	1691194	149117	10373	59413
1895	»	1380	258	22737	51559	1895	»	414149	125796	22274	46179
1896	»	1530	86	21399	49351	1896	»	145063	71573	21182	63368
1897	»	645	702	26514	35721	1897	»	1721559	355179	55474	119386

PHOSPHATE DE CRÉOSOTE
ET TANNOPHOSPHATE DE CRÉOSOTE

Par **M. Jules Brissonnet**
Professeur suppléant à l'École de médecine de Tours.

Plusieurs théories ont été émises pour expliquer le mode d'action des antiseptiques pulmonaires, dont l'un, la créosote, a toujours paru le plus actif.

Les uns y voient une action directe sur le bacille ; d'autres, une action sur la toxine.

Sans aller si loin dans ces hypothèses, il convient de mentionner les récents travaux du professeur Arloing, de Lyon [1]. Ce savant a montré, en effet, que la créosote, le gaïacol, l'eucalyptol, ont la propriété, à des degrés divers, d'augmenter le pouvoir agglutinatif du sang envers le bacille de Koch, c'est-à-dire soutiennent l'organisme dans cette lutte, en augmentant sa résistance contre le bacille envahisseur.

Les cliniciens ont toujours montré une préférence pour la créosote. Sa causticité fait qu'elle est remplacée aujourd'hui par ses sels ou éthers, qui, n'ayant pas ou n'ayant que peu d'odeur et de saveur, se prêtent à l'administration facile de la créosote, dont la dose efficace doit être de 4 à 5 grammes par jour pour l'adulte.

Parmi ces éthers, lesquels choisir ? quel est le plus actif ?

On sait que les éthers de la créosote se dédoublent dans l'intestin et que la créosote est mise en liberté sous l'influence du suc intestinal.

Il est des sels de créosote qui se dédoublent lentement, et la plus grande partie passe dans les selles ; des hautes doses que l'on croit avoir données, il n'en résulte que peu de créosote absorbée.

Il nous faut donc un éther présentant à l'assimilation toute sa créosote. D'autre part, il faut, autant que possible, que la créosote soit combinée à un corps utile.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 31 mai 1898.

Le phosphate de créosote répond à tous ces desiderata. Reconstituant par son acide phosphorique, il est entièrement dédoublé dans l'intestin, et toute sa créosote passe dans l'organisme.

Il a été étudié principalement par le docteur T. Barthélemy, médecin de Saint-Lazare, sur des adultes, et par le docteur Bourreau (de Tours), médecin de l'hospice Clocheville, sur des enfants.

Sous l'influence de ce médicament, les urines présentent, à l'analyse, de curieuses particularités : l'acide phosphorique n'augmente pas, ce qui indiquerait une assimilation totale du phosphore du phosphate de créosote, au moins dans les premiers mois du traitement ; au contraire, il y a augmentation de l'acidité urinaire et surtout de l'urée, résultats favorables, comme l'on sait, parce qu'ils indiquent une plus grande oxydation intraorganique.

La décomposition totale dans l'intestin du phosphate de créosote fait qu'il n'est pas besoin de donner de fortes doses ; 1 cuillerée à café (6 grammes) par jour suffit amplement. Une dose double peut être bien supportée, mais aussi, selon les tempéraments, elle peut amener trop de créosote dans l'organisme et, par suite, des selles plus ou moins diarrhéiques, qu'il est facile d'atténuer, il est vrai.

A priori, on pouvait s'attendre à cette assimilation totale de la créosote, d'après les travaux qui ont été faits sur le phosphate de gaïacol par les professeurs Gilbert et Genevrier [1]. Ils ont montré que, dans le phosphate de gaïacol, les deux tiers du gaïacol sont éliminés par l'urine ; on admet que l'autre tiers est éliminé par la peau ; on le trouve en effet dans les sueurs.

(1) Thèse soutenue devant la Faculté de médecine de Paris, juillet 1897.

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. Francs.
Brome	36.302	42.484	163.359
Bromures	29.585	18.354	140 529
Iode brut ou raffiné	384	5.534	9.984
Iodures et iodoforme	427	301	11.954
Phosphore blanc	720	861	3.600
Acides acétique	436.100	342.154	130.832
Acides arsénieux	656 287	449.155	347.832
Acides borique	395.555	522 044	213.600
Acides chlorhydrique	1.994 248	2.119.099	79.770
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.982.984	1.831.905	1.011.322
Acides citrique cristallisé	496	325	1 389
Acides gallique cristallisé	3.570	2.749	13.209
Acides nitrique	921.637	773.948	193.544
Acides oléique	2.071.918	1.603.904	300.137
Acides oxalique	479 938	767 319	335.957
Acides stéarique	247 247	292.195	173 073
Acides sulfurique	4.666.205	3.146.784	186.648
Acides tannique	250.942	178.437	250.942
Acides tartrique	229.098	54.798	565.872
Extrait de châtaignier, etc.	2.196.754	2.476.508	373.448
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	82.070	90.701	221.889
Oxydes de cobalt pur	9.255	8 836	222.120
Oxydes de cuivre	51.864	29.042	53.420
Oxydes d'étain	208.837	188.100	494.944
Oxydes de fer	1.020.710	1.124.691	142.899
Oxydes de plomb	1.874 538	1.758.599	637.343
Oxydes d'urane	14.658	4.739	448.535
Oxydes de zinc	1.255.819	1.113.836	590.235
Bioxyde de barium	304.553	254.986	304.553
Ammoniaque (alcali volatil)	148.965	113.453	28.303
Potasse et **Carbonate** de potasse	2.418.025	1.768.774	1.088.111
Cendres végétales vives ou lessivées	62.007	28.340	1.860
Salin de betteraves	1.253.508	3.066.329	188.026
Soude caustique	1.772.132	1.378.402	407.590
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	13 948	2.591	837
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	182.776	174.344	16.450
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	21.129	138.400	845
Natron	19.942	25.598	598
Bicarbonate de soude	1.531.192	1.371.607	321.550
Sels de soude non dénommés	437.739	389.725	39.397
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	354.877	327.342	532.316
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	3.753	1.828	9.383
Sels ammoniacaux bruts	20.058.023	27.201.696	4.613.345
Sels ammoniacaux raffinés	367.667	262.147	367.667
Sels d'étain	7.160	4.933	7.303
Acétate de plomb	38.820	92.778	19 022
Alcool méthylique	50.519	421.106	28.291
Alumine anhydre	201.021	424.304	100.511
Alun d'ammoniaque ou de potasse	27.464	53.519	3.570
Alunite calcinée ou moulue	280	—	17
Hydrate d'alumine	55.776	92.534	16.733
Borax mi-raffiné ou raffiné	139.214	263.818	55 686
Borate de chaux	3.608.591	5 161.232	721.718
Carbonates de magnésie	129 940	135.974	77.964
Carbonates de plomb	1.375.559	1.327.465	508.957
Chlorures de chaux	1.288.117	1.713.464	231.816
Chlorures de potassium	10.928.913	11.630.441	1.748 626
Chromates de plomb	36.768	30.692	36.768
Chromates de potasse et de soude	2.890.259	2.852.027	1.936.474
Éther acétique et sulfurique	828	922	1.325
Chloroforme	8.416	756	25.248
Collodion	1.235	1.688	2.470
Glycérine	355.271	403.471	383.693

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1898 kilog.	1897. kilog.	1898. Francs.
Brome	—	384	—
Bromures	3.100	3.486	10.291
Iode brut ou raffiné	400	435	8.320
Iodures et iodoformes	1.800	6.903	40,320
Phosphore blanc	170 400	189.726	625 368
Phosphore rouge	31 700	39.815	242.505
Acides acétique	180.400	173.522	75.768
Acides arsénieux	7.200	18 251	3.816
Acides borique	252.200	136.730	158 886
Acides chlorhydrique	1 207.600	1.114.650	60 380
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	46 800	68.912	23.868
Acides citrique cristallisé	112.200	83.242	282.744
Acides gallique cristallisé	25 500	14.317	89 250
Acides nitrique	1.000.300	702.441	210 063
Acides oléique	7.400.800	7.237 929	2.072.224
Acides oxalique	106.400	87.103	71 288
Acides stéarique	1.727.800	1.273.740	1.209.460
Acides sulfurique	2.763.400	3.689.424	138.170
Acides tannique ou tanin	24 800	18.703	48.608
Acides tartrique	469.200	769.658	1.182.384
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	26.580.500	22.974.271	4.518.685
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	800	5.739	2.160
Oxydes de colbat pur	6 700	8.480	144.720
Oxydes de cuivre	21 200	10.076	23.744
Oxydes de fer	56.900	85.449	7.966
Oxydes de plomb	557.900	983.740	189.686
Oxydes de zinc	1.355.900	1.362.742	677.950
Bioxyde de barium	2.600	43.950	2.444
Ammoniaque (alcali volatil)	148.100	298 734	28.139
Magnésie calcinée	52.200	70·674	73.080
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	4.169.300	4.892.249	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Belgique	8.257.100	8.871.750	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Autres pays	639.100	608.536	
TOTAUX	13 065.500	14.372.535	4.703.580
Cendres végétales vives ou lessivées	48.000	127.699	1.440
Salin de betterave	205 200	—	24.624
Soude caustique	4.328.800	5.002.608	1.082,200
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) brute	2.079.900	1.793.602	124.794
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	40.158.700	24.802.031	3.614.283
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	3.734.000	5.715.909	186.700
Natron	27.400	20.535	1.096
Bicarbonate de soude	55.400	78.904	11.634
Sels de soude non dénommés	1.092.500	3.403.249	98.325
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	1.111.981	1.358.361	1.670.972
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	383.639	300.565	959.098
Sels ammoniacaux bruts	1.249.960	2.757.286	287.454
Sels ammoniacaux raffinés	100 900	42.058	90 810
Sels de cobalt	12.200	34.352	263 520
Sels d'argent	1.000	6.733	61.480
Sels d'étain	58.000	51 881	23.214
Acétates de cuivre brut	311.000	252.967	279.900
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	99.700	191.718	116.649
Acétates de cuivre cristallisé	290.100	104.502	496.071
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	63.600	297.368	31.164
Acétates de soude	845 000	621.039	202.800
Acool méthylique	548.500	412.248	268.765
Alumine anhydre	400	931	168
Alun d'ammoniaque ou de potasse	192.700	180.481	26.978

Importation (Suite).

Marchandises et provenances. —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Nitrates de potasse	1.008 282	1.308 682	433.561
Nitrates de soude, Chili	221.577.144	201 844 632	
Nitrates de soude, Autres pays	1.308.536	790.296	
Totaux	222 967.680	202.634 928	44 591.536
Oxalate de potasse	38.586	142 194	34.727
Silicate de soude ou de potasse	191 223	289 284	17.210
Sulfates d'alumine	2.161.917	1.679 235	197.273
Sulfates de cuivre	30.896.755	30.132.300	11 122.832
Sulfates de fer	896.221	1.353.450	35.849
Sulfates de magnésie calciné	1 251 596	1.317 295	100.128
Sulfates de potasse	2.419.615	2 887 455	556 511
Sulfates de soude	187.338	167.328	7.134
Sulfate et autres sels de quinine	23	41	782
Sulfite et bisulfite de soude	68.256	57.710	8 191
Hyposulfite de soude	55 481	35.018	64 980
Sulfure de mercure en pierres	—	30	—
Sulfure de mercure pulvérisé	19.220	24.226	115 320
Tartrates de potasse, Lie de vin	7 048 648	6 847.856	1.550 705
Tartrates de potasse, Tartre brut	2.192 061	1 242.005	3.078 885
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	83 162	188.375	123 080
Tartrates de potasse, Crème de tartre	290.674	175 848	497.053
Prussiate de potasse	15 861	37.754	20.619
Superphosphates de chaux	106 269.462	115.889 931	5.263 473
Engrais chimiques	73.299 812	79.963.165	7.329.981
Produits dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	85.883.092	26.314.299	4.305.971
Produits dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.588.687	1.391.010	6.354.748
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	78 550	55.621	392.750
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	65 839	53.096	1.584 745
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Fr.	408 623	838.053	408 623
Produits chimiques non dénommés, autres, Id.	63.728	699	8.830.789
Produits chimiques non dénommés, autres, Fr.	4 790.201	4.503.319	4.790.201

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs
Cochenille	336.600	299.754	1.099.800
Kermès animal	1.000	954	1.750
Indigo. Indes anglaises	500.200	715 004	
Indigo. Autres pays	307.500	370.905	
Totaux	807.700	1.085.900	7.269.300
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	400	—	700
Cachou en masse	5.717.500	2.977.598	2.687.225
Rocou préparé	366.500	215.440	249.220
Orseille préparée, humide en pâte	11.700	16.169	7.536
Orseille préparée, sèche (Cudbéard ou extraits)	500	683	760
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	500	3.069	635
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Autres	123.700	131.327	136.070
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	3.300	76	9.075
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	205.900	187.712	576.520
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	987.400	1.026.952	5.924.900
Outremer	146.100	189.030	175.320
Bleu de Prusse	54.000	50.656	135.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	1.704	—
Borax. brut	412 300	204.349	164.920
Borax. mi-raffiné ou raffiné	358 200	351 806	143 280
Borate de chaux	208.200	138 689	41 640
Carbonates de magnésie	3.600	11.855	2 448
Carbonates de plomb	717 600	2.250.741	265.512
Chlorates de potasse	1.023 000	884.784	1 084 380
Chlorates de soude, de baryte et autres	783 200	586 720	1.331.440
Chlorures de chaux	13.203 500	13.050.420	2.658 700
Chlorures de magnésium	24.900	24 576	1.494
Chlorures de potassium	173 400	175.949	27.744
Chromates de plomb	42 000	350 061	42 000
Chromates de potasse et de soude	19 100	15.200	13 752
Éther acétique et sulfurique	75 600	30.542	128 520
Chloroforme	2 400	2.921	8 613
Collodion	2 400	2 233	4.080
Glycérine	7 144 300	6.547 386	1.644 482
Kermès minéral	322.900	179 914	548.930
Nitrates de potasse	671 400	468 838	235 416
Nitrates de soude	4.256.200	4.544.154	851.240
Oxalate de potasse	7 300	6 146	6.570
Pyrolignite de fer	851 000	1.049.371	42 595
Pyrolignite de plomb	79 000	211 751	30 020
Pyrolignite de chaux	375.300	103.313	60.048
Silicates de soude ou de potasse	300 400	297 543	30 040
Sulfates d'alumine	34 200	5.729	3.078
Sulfates de cuivre	1.252.400	1.159 624	463 288
Sulfates de fer	1.343 400	1 509 013	53 736
Sulfates de magnésie calcinée	207.900	323.750	16 632
Sulfates de potasse	276.600	321.649	60 852
Sulfates de soude	18.827 100	19.482 727	941.355
Sulfates de zinc	33.200	31.450	4 316
Sulfate et autres sels de quinine	25.900	25 361	1.036.000
Hyposulfite de soude	26.000	15.609	8.060
Sulfure de mercure pulvérisé	1 600	6 135	9 024
Tartrates de soude, Lie de vin	1.134 800	829.716	249 656
Tartrates de soude, Tartre brut	4.217.600	4.390.349	5.693.760
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	200 900	21.943	307.377
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.737 100	1.965.771	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	1.061.500	1.056.085	
Totaux	2.798.600	3.021,856	4 785.606
Tartrates de soude, Autres	2.900	6.703	7.830
Prussiate de potasse	465.700	248 421	614.724
Superphosphate de chaux	51.109.000	55.061.450	3 066 540
Engrais chimiques	107.755.000	99.252.673	10.775.500
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.169.500	1.361.902	561.360
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	367 900	249.514	632.788
Celluloïd brut	108.200	79.910	779.040
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	33.900	24.316	455.277
Produits chimiques non dénommés, autres	5.996.100	5.912.933	2.518.362

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS FRANÇAISES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Cochenille	264.400	257.025	793.200
Kermès animal	2.100	881	3.675
Indigo	388.200	339.134	2 969.730

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Carmins communs	2.000	5.467	10 000
Carmins fins	100	59	4.000
Vernis. à l'alcool	9.900	17.602	24.750
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	988.000	1.015.363	1 482.000
Encre à dessiner en tablettes	2.400	2.566	24.000
Encre à écrire ou à imprimer	47.800	44.247	95.600
Noir d'imprimeur en taille-douce	6.600	8.033	10.560
Noir d'Espagne et de fumée	1.106.700	962.847	365.211
Noir minéral naturel	131.300	114 591	18.382
Crayons simples en pierres	82.300	97.250	74.070
Crayons composés à gaine de bois	111.200	122.202	333.600
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.900	2.107	1.900
Charbons préparés pour éclairage électrique	35.700	47.325	71.400
Ocres broyées ou autrement préparées	536.900	523.468	32.214
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	236.600	250.545	42.588
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	17.900	30.038	18.258
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	68.300	80.237	23.222
Talc pulvérisé	2.918.400	3.280.587	145.920
Couleurs broyées à l'huile	91.000	78.336	73.710
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	193.500	97.482	129.645
Couleurs non dénommées — Kil.	90 500	95.530	905 000
Couleurs non dénommées — Fr.	393.900	348.509	393.900

IMPORTATION DES TEINTURES

ET TANNINS

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	251.800	254.749	113.310
Curcuma en racine	238.300	155.563	71.490
Curcuma en poudre	4.800	2.268	1.488
Quercitron	916.600	834.571	119.158
Lichens tinctoriaux	201.300	296.027	80.520
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	475.600	511.073	
— Algérie	5.772.400	6.114.006	
— Autres pays	2.020.700	839.784	
Totaux	8.268.700	7.464.863	785 527
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Italie	7.039.400	7.592.915	
— Autres pays	947.300	814.328	
Totaux	7.986.700	8.407.243	1.677.207
— moulus — Italie	3.899.000	3.818.848	
— Autres pays	128.400	104.032	
Totaux	4.027.400	3.922.880	886.028
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues — Turquie	2 166.800	1.675.187	
— Autres pays	2.141.900	1.096.807	
Totaux	4.308.700	2.771.994	5.385.875

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	99 200	72.360	147.808
Cachou en masse	237 200	118.961	111.484
Rocou préparé	155.500	156 358	105 740
Orseille préparée humide en pâte	58.400	70.388	28.032
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	34.700	27.209	52.744
Garancine	24.000	35 652	30 480
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales — Autres — Allemagne	7.961.500	7.199.638	
— Belgique	2.808.800	2.770.943	
— Angleterre	2.145.100	2.265.309	
— États-Unis	719 300	756.974	
— Autres pays	4.347.700	4.749.236	
Totaux	17.982.400	17.742.100	16 723.632
Teintures dérivées du goudron de houille — Alizarine artificielle	21.200	9 752	30.528
— Acide picrique	3.700	450	8.840
— Autres	682.200	642.606	2.551.428
Outremer	792.200	718.298	720.902
Bleu de Prusse	40.800	98.909	86.496
Carmins communs	4.200	6.015	16.800
Carmins fins	3 700	5.959	118.400
Vernis à l'alcool	117.500	137.932	287.875
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	829.200	830.946	812.616
Encre à écrire ou à imprimer	1.779.500	1.605.600	2 847.200
Noir d'ivoire	2.600	4.441	2.106
Noir d'imprimeur en taille-douce	100	206	160
Noir de fumée	282.500	146.067	93.225
Noir minéral	66.600	25.573	9.240
Crayons composés à gaine de bois	44.300	35.309	119.610
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	535.000	429.548	963.000
Ocres broyés ou autrement préparés	21.095.200	17.604.715	1.265.712
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	119.200	41.784	121.548
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	16.600	28.790	5.644
Talc pulvérisé	5.672.600	5.251.335	340.356
Couleurs fines pour tableaux	8.900	1.119	76.750
Couleurs broyées à l'huile	2.064.500	2.379.739	1.672.245
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	280.000	282.257	187.600
Couleurs non dénommées	435.900	421 614	802.056

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES

ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	34.700	37.982	18 738
Curcuma en racine	20.500	23 019	6.150
Curcuma en poudre	2 900	7.002	899
Quercitron	2.000	28.372	200
Lichens tinctoriaux	17.700	32.441	7.080
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	10.122.600	9.934.820	
— Allemagne	29.175.100	26.275.544	
— Suisse	6.296.700	6 090.388	
— Autres pays	3.453.500	3.339.787	
Totaux	49.047.900	45.740.539	5.150.029

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales		93.600	176.632	13.104
Safran.	Espagne	56.000	35.010	
	Autres pays	1.700	1.239	
	Totaux	57.700	36.649	3.462.000
Autres teintures et tanins		314.900	263.677	44.086

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —			1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles fixes pures	d'olive.	Espagne	12 098.400	2.781.736	
		Italie	4.675.500	8.541.921	
		Algérie	1.462 100	1.192 197	
		Tunisie	3.920.600	10 050 187	
		Autres pays	949 800	3.671.890	
		Totaux	23.106 400	26.237.931	12.480.167
	de palme.	Côte oc. d'Af	10.500	1.952.962	
		Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	9.052.900	2 867.619	
		Autres pays	6 611.100	7.000.298	
		Totaux	12.674.500	11.820.879	5.642.820
	de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste		1.126.400	350.494	518.144
	de ricin et de pulghère		16.000	15.402	7 040
	de lin		183.100	237.352	63.954
	de ravison		2.200	21	1.3[illegible]6
	de coton		66 505.500	57.610 881	27.932.310
	de sésame		10.000	6.290	4.600
	d'arachides		8 000	14.148	3.520
	de colza		19.000	15.591	9.120
	de moutarde		—	—	—
	d'œillette		3.300	2.925	2.739
	de pavot		—	684	—
	de navette		22 100	16.650	14.807
	autres		59 700	18.776	33.432
Huiles fixes aromatisées			400	341	4.200
Huiles volatiles et essences	de rose		2.069	2.115	1.758.650
	de géranium rosat		3 300	7.470	115.500
	toutes autres		335.200	330.530	11.735 500
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres			300.000	309.623	300.000
Gommes pures	d'Europe		26 500	33.685	18 550
	exotiques		6.259.500	6 262.582	7.135.830
Gemmes et résines brutes, colaphanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes			555.900	639.350	44.472
Goudron végétal			2.234.200	3.300.597	290.446
Huile de résine			42.200	28.500	6.752
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin	Scammonée		14.500	3.206	528.528
	Autres		1.860.700	2 257.587	4.182.575
Essences de térébenthine			287.700	72 193	135.219
Baumes.	Benjoin		40.500	61.126	114 210
	de copahu		7.600	10.747	31.768
	autres		55 500	31.891	355.200
Sucs d'espèces particulières.	Camphre	brut	624 300	780.914	1.173 684
		raffiné	22.300	32.793	61.548
	Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse		5.274 200	4.816.261	32.489.072

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —		1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sumac fustet et épine vinette	Écorces, feuilles et brindilles	167.200	243.422	23.408
	moulus	163.800	119.326	14.742
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues		43.700	163.476	54.625
Libidibi et autres gousses tinctoriales		49.900	272 526	6.982
Safran		30.600	20.923	2.754 000
Autres teintures et tanins		186.109	186.109	22.170

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —			1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles fixes	d'olive		5.155.000	5.751.780	3.299.200
	de palme		239.000	235.640	97.990
	de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste		6 835.400	11.941.612	3 349.346
	de lin		2 554.600	1.717.416	868.564
	de coton		2.847.000	1.680.372	1.252.680
	de sésame		14 017.400	11.706.192	6 588 178
	d'arachides		3.425.400	4.570.229	1.438 668
	de colza		6.623.600	8.497.509	2.450.732
	d'œillette		1 254.900	1.302 319	727.842
	de ricin et de pulghère		8.104 900	7.754 032	4.376.646
	de pavot		408.100	306 359	199.969
	de ravison		96.600	719.703	50.880
	autres		1.413 600	2.002.765	607.848
Huiles fixes aromatisées			28.900	20.280	261 834
Huiles volatiles ou essences	de rose		3 100	2 324	1.317.500
	de géranium-rosat		28.600	23 032	800 800
	autres		508.200	515.420	14.229 600
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres			6.800	16.827	6.800
Gommes pures	d'Europe		70.300	25.232	49.210
	exotiques	Angleterre	1.142.800	793.825	
		Autres pays	2.426.500	2.241.084	
	Totaux		3.569.300	3.034.409	4.069.002
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes			12.830.100	17.095 577	1.026.408
Goudrons			423.800	553 858	67.808
Huile de résine			705.100	1.294.260	98.714
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin	Scammonée		1.200	—	44.352
	autres		485.300	457.352	1.091.925
Essence de térébenthine			932.300	1.411.925	372.920
Baumes	Benjoin		25.100	21.455	70.782
	de copahu		1.300	674	5.434
	autres		3.600	4.855	23.040

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Glu	3.600	2.470	4.572
Manne	26.600	49.806	63.840
Aloès	39.300	37 820	18.864
Opium	6.700	7.751	147.400
Jus de réglisse	455.300	415.334	496.277
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	3 300	237	7.920
Racines — Guimauveet althéa	6.000	248	5.700
Réglisse	2.075.200	2 057.087	830.080
autres	1.453.000	1 327.823	5 085.500
Herbes, fleurs et feuilles	1.264.700	1.234.078	2.276.460
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	189.600	197.147	189.600
de quinquina	1.033 500	1.011.539	1.192.980
autres	31.000	55.918	31.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	51.500	29.107	38.625
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	11.400	8.155	4.560
Casse et tamarins	148.800	190.884	81.840
autres	1.046.300	1.352.110	2.879.010

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	715.691	694.704	1.717.658
Soufre. — non épuré (minerai compris). Qm.	1.289.187	1.347.079	12.247.277
épuré, en canons. »	4.770	4 303	57.240
sublimé »	8.928	9.798	147.312
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre. »	47.023.800	47.088.962	
Belgique. »	36.427.500	35.340.468	
Allemagne. »	7.178.600	6.754.438	
Autres pays. »	75.700	49 158	
Totaux .Qm.	90.705.600	89.233.026	157.827.744
Houille carbonisée (coke). — Belgique. »	6.412.800	5.788.631	
Allemagne. »	7.142.200	9.341 078	
Autres pays »	220.900	209.810	
Totaux. .Qm.	13.745.900	15.339.519	30.653.357
Graphite et plombagine »	26.456	26.994	661.400
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	1.687.552	1.833.237	5.906.432
Bitumes »	203.852	299.307	1.426 964
Cire minérale ou ozokérite. — brute. .Kil.	224.700	586.837	202 230
raffinée. »	397.400		536 490
Jais »	5.100	976	35 700
Succin »	8.300	25.100	415.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids — Russie. .Qm.	198	10	
États-Unis	2.429.590	2.378.472	
Autres pays.	523	205	
Totaux Kil.	2.430 311	2.378.687	21.872.799
Quantit. imposées au volume.	660.200	559.628	
Russie. Hect.	551.267	464.581	
États-Unis	309.200	174.065	
Autres pays.	247.360	139.533	
	—	—	
	—	—	
Totaux. Hect.	969.400	733 693	7.187.645
Totaux. Qm.	798.627	604.114	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids .Qm.	23	3	322
Quantit. imposées au volume.	13.300	1.837	
Russie. Hect.	215.300	211.821	
États-Unis	31.800	50.188	
Autres pays.			
Totaux	260.400	263.846	2.920.204

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre. brut	2.800	13.447	5.264
Camphre. raffiné	13.500	30.370	37.260
Caoutchouc et gutta-percha	2.423.300	2,308.675	14.927.528
Glu	5 200	824	6.604
Manne	2.800	3.190	6.720
Aloès	1.600	3 041	768
Opium	300	93	5.280
Jus de réglisse	377.700	365 680	411.911
Racines — Guimauve et althæa	17 000	10.690	16.150
Réglisse	503.700	550 706	201.480
autres	977.800	876.698	3.422.300
Herbes, feuilles et fleurs	1.865.400	1.948.895	3.357.720
Écorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés	46 000	51.565	46.000
de quinquina	59 200	73 884	111.296
autres	16.400	25.189	16.400
Lichens	172.500	145.442	129.375
Fruits. — Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	700	6.735	280
Casse de tamarin	100.300	107.002	55.165
autres	665.200	555.742	1.796.040

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Pyrites (sulfure de fer). .Qm.	604.055	543.670	1.449.732
Soufre. — non épuré, minerai compris. .Qm.	115.657	100.633	1.156.570
épuré, en canons ou autrement. Qm.	22.854	20.571	315.585
sublimé, fleur de soufre .Qm.	61.363	49.204	2.061.580
Houille (Quint. métr.) crue. — Belgique .Qm.	5.947.400	5.722.792	
Italie. »	314.200	133.961	
Suisse »	2.087.100	2.044.699	
Turquie »	7.200	27.100	
Égypte. »	3.000	2.000	
Algérie »	52.000	58.667	
Autres pays »	1.443.800	1.036.509	
Provisions de bord. — Navires étrang. »	2.492.100	1.654.064	
Navires franç. »	865.500	742.158	
Totaux .Qm.	13.212.300	11.421.954	24.442.755
carbonisée (coke) »	621.800	707.795	1.386.614
(Cendres de). »	39.600	35.841	19.800
Graphite ou plombagine »	2.866	3.127	71.650
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille .Qm.	237.112	213.701	829.892
Bitumes »	308.028	264.002	2.156.196
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.. (Qm.) — Provisions de bord. — Navires français.	23	23	
Navires étrangers	3	12	
Autres destinat.	441	250	
Totaux	467	281	3.269
raffinées et essences. (Hect.) — Provisions de bord. — Navires français.	3.500	800	
Navires étrangers	100	100	
Autres destinat.	38.100	43.551	
Totaux	41.700	44.451	450.360

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1987. kilog.	1898. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. Qm	304.916	282.884	
Autr. pays.	184.383	225.140	
Totaux	489.299	508.024	5.990.036
Paraffine	15.442	10.295	926.520
Vaseline	436	345	28.340
Or et platine — Minerai. Kil.	20 700	18.918	614.790
battus en feuilles. Gr.	955.300	406 101	3.056.960
tirés ou laminés. Gr.	499 000	767.971	1.947.000
filé. Gr.	88.000	160.852	44.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. Gr.	504.700	1.068.592	1.009 400
Argent — Minerai. Kil.	1.598.800	2.740.913	639.520
battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	1.223.400	1.204.249	124.787
Cendres d'orfèvres. Kil.	457.500	462.348	915 000
Aluminium. Kil.	5 900	6.360	20.650
Fer minerai. Qm.	20.322.398	21.738.600	18 290.158
Cuivre minerai. Qm.	87.705	119 602	8.778 500
Plomb minerai. Qm.	143.770	139 813	2.300.320
Etain minerai. Qm.	3 570	1.496	142.800
Zinc minerai. Qm.	604.811	580 741	9.676.976
Nickel minerai. Qm.	249.351	174.405	8.727 285
Cobalt minerai. Qm.	17 048	13.802	3.409.600

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises — Guadeloupe	32.717.300	39.221.166	
Martinique	28.703.400	32.863 531	
Réunion	29.623 300	47.121.386	
Mayotte	3.068.700	3.656.427	
Nossi-Bé	74.600	204.741	
Autres poss.	171.500	308.394	
Totaux	93.728.800	123.375.675	24.369.488
étrangers de canne — Égypte	1.467.400	232.247	
Indes holla.	2 900	1.553.917	
Autres pays	1.193.600	23.210	
Totaux	2.663.900	1.809.374	692.614
Étrangers de betterave	200	440	52
Vergeoises	526 500	8.155	163.215
Sucres raffinés. — candis	54.800	59.047	24.660
autres	31.700	25.413	10.144
Mélasses pour la distillation. — Belgique	243.100	246.708	
Allemagne	505.100	17.605.027	
Autres pays	1.943.800	5.564.654	
Totaux	2.691.500	23 416.389	611.490
Autres	49.700	52.455	4.473

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Engrais — Guano. Pérou	1.827.000	1.958.971	
Autres pays	1.690 200	1.237.199	
Totaux	3.517.200	3.196.170	703.440
autres (non compris les superphosphates de chaux)	61.445 100	45.600 279	5.155.608

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Huiles lourdes. (Qm.) — Provisions de bord. Navires français	4.852	1.517	
Navires étrangers	258	269	
Autres destination	14.315	14.494	
Totaux	19.425	19.414	213.675
Paraffine Q. m.	357	247	21.420
Vaseline Q. m.	242	221	15.730
Or et platine. — battus en feuilles. Hect.	6.634	10.345	2.122.880
tirée ou laminés. Hect.	9.570	22.762	2.871 000
filés. Hect.	1.914	233	95.700
Platine brut, en masse, lingots, etc. Hect.	10.129	7.706	2 025.800
Argent battu, tiré, laminé ou filé. Hect.	18.858	53.743	192.352
Cendres d'orfèvre. Kil.	163 300	86 438	326.600
Aluminium. Kil.	191.000	223 970	671.650
Fer minerai. Q. m.	236 169	299 589	1.417.014
Cuivre minerai. Q. m.	17 830	20.003	1.783.000
Plomb minerai. Q. m.	102.155	120.065	1.634 480
Étain minerei. Q. m.	1 230	265	49.560
Zinc minerai. Q. m.	606.644	799.088	9.706.304
Nickel minerai. Q. m.	263	405	9.205
— affiné en lingots ou masses brtes. Kil.	525.600	498.191	1.839.600
Cobalt minerai. Q. m.	471	129	94.200

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1698. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises	16.363 400	10.989.157	4 254.484
de l'étranger	—	—	—
indigènes — Angleterre	152.374.500	245.545.446	
Autres pays	14.898.100	84.250.547	
Totaux	167.272.600	329.795.993	43.490.876
Sucres raffinés. — candi	267.800	222.838	117.832
en pains ou agglomérés. — Angleterre	45.400.800	48.779.874	
Belgique	74.200	72.597	
Russie	2.500	4.447	
Suède	—	—	
Italie	141.000	111.432	
Suisse	13.080.300	12.539.312	
Grèce	1.400	5.167	
Turquie	8.165.300	8.875.197	
Égypte	51.800	6 726	
Maroc	10.958.400	11.030.371	
Uruguay	126 400	247.381	
Rép. Argent	1.707.000	4.491.255	
Chili	39.300	338.427	
Algérie	12.814.900	11.689.686	
Tunisie	2.880.800	2.843.999	
Autres pays	14.087.900	14.559.882	
Totaux	109.537.000	115.495.753	35.051.840
raffiné, autre	11.686.700	21.729.442	3.506 010
vergeoises	6.156.200	6.404.639	1.785.298

EXPORTATION FRANÇAISE DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Engrais. — Guano	315.300	1.700.392	63.060
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres y compris les résidus de noir animal	11.786.600	11.935.200	1.671.776

Importation (Suite)

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Os calcinés à blanc	3.735 000	1.268.467	634.950
Noir d'os (noir animal)	1.956.600	1.654.800	489.450
Oreillons	9.870.500	9.739.069	1.974.100
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6.970.000	6.851.057	5.576.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Éponges brutes	340.300	283.912	5.785 100
Éponges préparées	15.300	15.143	688.500
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musques) gr.	1.280.900	1.478.147	2.257.325
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	18.700	28 010	523.600
Autres substances	17 500	12 705	42.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Os calcinés à blanc	196.300	7 444	33.371
Noir d'os (noir animal)	1.038.400	596.856	259.600
Oreillons	1.925.600	1.401.053	383.120
Autres produits et dépouilles d'animaux	265.600	304.486	212.480

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1898. kilog.	1897. kilog.	1898. francs.
Éponges brutes	37.500	28.856	573.750
Éponges préparées	15.800	15 180	639.900
Musc	49.000	53.866	85.750
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	200	2 504	5 600
Autres substances	15 500	33.495	37.200

BIBLIOGRAPHIE

Industries du sulfate d'aluminium, des aluns et des sulfates de fer, par M. Lucien Geschwind, ingénieur-chimiste. — Librairie Gauthier-Villars, Paris. Prix : 10 fr. 1 vol. de 361 p. in-8.

Cet ouvrage vient compléter, comme dit l'auteur, ce qui a été écrit sur ce sujet dans les anciens traités, l'*Encyclopédie Fremy*, le *Dictionnaire de Würtz*, le *Moniteur Scientifique Quesneville*, etc., en ce qui concerne en particulier le traitement de la bauxite, des lignites pyriteux, la fabrication du mordant de Rouil, etc. Il comprend :

1° Une étude théorique du fer, de l'aluminium et de leurs composés ;

2° Une étude industrielle de la fabrication des sulfates d'alumine et de fer, où sont décrits les divers modes de préparation du sulfate d'aluminium et sa purification, les méthodes d'obtention des aluns, les industries de l'alunite, des schistes, des lignites pyriteux ; la préparation du sulfate ferreux, celle du sulfate ferrique normal, l'industrie des sulfates ferriques, et en particulier celle du mordant de Rouil ;

3° Une étude industrielle des applications des sulfates d'aluminium et de fer ;

4° Une étude analytique des composés du fer et de l'aluminium.

Encyclopédie chimique de Fremy. Table alphabétique des matières, par M. Chastaing, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, Paris. — Ve D. Dunod, éditeur, 1899.

Cette table alphabétique des matières comble une lacune et permet de retrouver de suite, comme dans un dictionnaire, les nouveaux sujets traités dans les 91 volumes de la collection. Aujourd'hui, l'on peut constater la supériorité de cette encyclopédie sur les dictionnaires de chimie dont les suppléments s'ajoutent aux suppléments sans que l'on en voie la fin.

Avec le système de l'Encyclopédie chimique, quand un volume est épuisé, on peut le rééditer en le mettant au courant. Prix de la collection complète : 1 200 francs.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E. L. Fletcher, u. s. army, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par E. Morineau, ingénieur civil des mines. — Librairie polytechnique Baudry et Cie, éditeurs, Paris, rue des Saints-Pères, 15. — Liège, rue de la Régence, 21. — Un volume in-12, format de poche, relié : 6 francs.

Voici comment le traducteur nous fait connaître cet ouvrage.

Par ce temps de prospections à outrance, il n'est pas un ingénieur qui n'ait eu à regretter de n'avoir pas eu sous la main un moyen commode et sûr lui permettant de se rendre compte, en peu de temps, non pas de la composition exacte des minerais qu'il a découverts, mais simplement de leur valeur commerciale.

Dans les grandes explorations, un chimiste est, généralement, adjoint aux ingénieurs-explorateurs, mais, le plus souvent, son concours se réduit à bien peu de chose, car il est mal outillé, ou les objets les plus indispensables manquent pour une raison ou pour une autre, ou bien la nécessité de se porter en avant et toujours en avant ne permet pas au chimiste, qui a besoin de repos, de tranquillité, de stabilité, en un mot, pour faire son travail, de rendre les services que l'on attendait de ses connaissances pratiques, et c'est en pure perte que l'on a transporté tout un matériel lourd, toujours encombrant et coûteux.

Dans les petites explorations faites par un ou deux ingénieurs, on renonce d'avance aux analyses faites sur les lieux mêmes. L'ingénieur s'efforce de reconnaître les minerais en présence desquels il se trouve, d'après l'examen minéralogique, mais cet examen est insuffisant quand il s'agit de se rendre compte de la valeur commerciale des minerais ou des teneurs en

métaux précieux : or ou argent. Alors, il doit se contenter de prendre ses échantillons, de faire ses prises d'essais avec les soins les plus méticuleux, puis, à travers mille difficultés, il les emporte avec lui ou les envoie à la ville la plus prochaine et, remettant à plus tard les conclusions de son rapport, il attend pendant de longs mois les résultats d'analyses, souvent contradictoires et qui, la plupart du temps, arrivent trop tard, c'est-à-dire quand il se trouve en présence d'un fait acquis auquel souvent, à cause des distances considérables à franchir de nouveau, il n'y a plus à revenir.

Combien alors, en recevant des résultats auxquels ils ne s'attendaient pas, ont regretté amèrement de ne les avoir pas connus plus tôt ! Avec l'indépendance relative qui leur était laissée, ils eussent continué leurs recherches dans une direction différente... s'ils avaient su. Mais ils ne savaient pas. Il leur manquait, pour s'orienter en temps utile, cette donnée que, seule, la chimie peut fournir : la valeur commerciale du minerai découvert.

Ce moyen simple, commode et sûr de se rendre compte de la valeur de certains minerais, dont nous parlions tout à l'heure, les ingénieurs l'ont, maintenant, à leur disposition : c'est le « chalumeau ».

Le « chalumeau » n'a été, jusqu'à présent, qu'un instrument de recherches assez sommaires, abandonné entre les mains des seuls minéralogistes. Les travaux des savants américains et anglais en ont fait, dans ces derniers temps, non pas seulement un instrument de diagnostic, non pas seulement un instrument bon à de simples analyses qualitatives, mais un outil admirablement apte à faire des analyses quantitatives, des analyses commerciales. Et l'un de ces savants, M. Fletcher, a résumé ces connaissances utiles, indispensables à tout ingénieur, dans un petit ouvrage intitulé : « Instructions pratiques pour les essais quantitatifs au chalumeau. »

Pour le chimiste américain, le « chalumeau » est

une machine soufflante qui lui sert à produire à volonté une atmosphère réductrice ou oxydante, suivant les besoins ; le creuset minuscule, ou coupelle, est un four où, grâce à l'addition de fondants bien choisis, il reproduit en quelques minutes toutes les opérations telles qu'elles se passent dans l'industrie. En un mot, avec son chalumeau et son creuset, il fait, pour ainsi dire, de la métallurgie infiniment petite, microscopique.

On conçoit très bien que, pour des minerais riches, quelle que soit leur nature, on puisse arriver, même en partant d'un poids relativement peu considérable, à obtenir un produit métallique faible, mais cependant pondérable, pesable ; mais quand il s'agit de minerais d'or tenant seulement quelques onces ou quelques grammes à la tonne, comment peser ces quantités d'autant plus petites que l'on est parti d'une masse initiale plus faible ?

L'incertitude dans la pesée des résultats obtenus, c'est là la cause d'erreurs la plus sérieuse dans les essais de métaux précieux ; mais comment emporter en expédition une balance de précision, fragile et d'une installation toujours délicate ?

Les Américains ont tourné la difficulté. Partant de ce principe que le *bouton d'argent ou d'or obtenu* sur la coupelle au moyen du chalumeau est mathématiquement sphérique, au lieu de peser ce bouton, ils mesurent son diamètre au moyen d'un instrument appelé « règle de Plattner » et, du diamètre, ils déduisent le volume, puis le poids de la sphère. Quand on s'astreint à se tenir dans certaines conditions d'essai en tant que poids de matière employée, la règle,

grâce au renvoi à un tableau, indique la teneur en onces par tonne, supprimant ainsi tous calculs.

Cette règle de « Plattner », ce moyen de peser avec précision les minuscules globules obtenus, a été le complément nécessaire, indispensable du chalumeau. Grâce à elle, le prospecteur peut, aujourd'hui, se rendre compte en quelques minutes de la valeur, en métaux précieux, des minerais en présence desquels il se trouve.

Il ne faut donc pas s'étonner du développement qu'a pris en Amérique l'étude des analyses quantitatives au chalumeau. Le « chalumeau », à l'égal de la boussole, est devenu l'instrument inséparable du prospecteur.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LES EDULCORANTS ARTIFICIELS

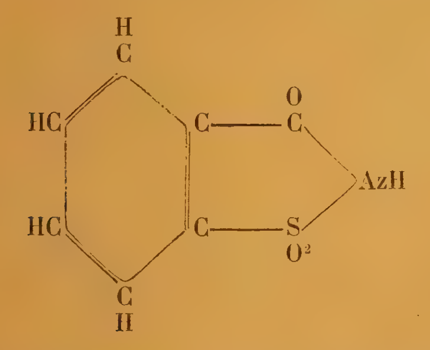
Par **M. G. Cohn.**

(*Süddeutsche Apothekerzeitung*, XXXIX, p. 54).

Par « édulcorants artificiels » nous entendons ici les substances douces préparées synthétiquement, n'ayant aucune qualité nutritive. Cette définition resserre donc plus le sens primitif du terme qu'il ne l'exprime lui-même. Car nous connaissons nombre de produits synthétiques du groupe des sucres qui sont sans contredit des substances alimentaires. En même temps, nous admettons aussi que la faculté édulcorante des matières sucrées artificielles l'emporte de beaucoup sur celle des matières naturelles. Toutes les substances édulcorantes artificielles connues jusqu'ici contiennent en outre de l'azote et font partie de la série aromatique. Leur nombre est relativement bien petit, car il est à remarquer que, d'une part, les substances aromatiques sont presque toutes insolubles dans l'eau, et que, d'autre part, la recherche du goût des différentes combinaisons n'a été que très rarement exécutée. Mais, par contre, l'expérience nous apprend que, parmi les produits de disubstitution de la benzine, les combinaisons « para » et « ortho » sont physiologiquement actives, ce qui n'est que rarement le cas des combinaisons « méta ». Celte théorie est aussi applicable aux édulcorants.

Comme combinaison de ce genre, citons en premier lieu la « *saccharine* » l'édulcorant artificiel le plus répandu. Puis nommons la *dulcine*, et la *glucine* qu'on a cherché à introduire ces derniers temps.

La sulfimide de l'acide o-benzoïque a été décrite pour la première fois en 1879 dans un travail d'Ira Remsen et de C. Fahlberg. C'est en 1884 qu'elle reçut le nom de saccharine, sous lequel elle se vulgarisa assez rapidement. D'après sa constitution chimique, elle est l'anhydride de l'acide benzoïque-sulfamidé :



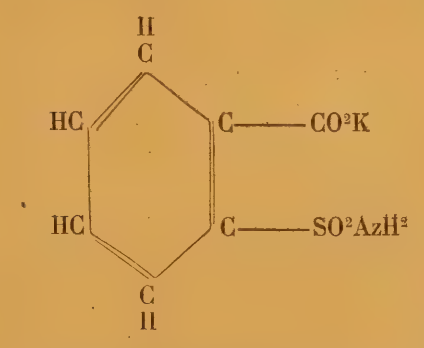
Les acides isomères m — et p — benzoïques sulfonés ne fournissent ni des sulfimides analogues, ni des dérivés d'un goût sucré.

La préparation de la saccharine a été longtemps le monopole de la raison sociale *Fahlberg et Cie* à à Salbke près Westerhusen, qui la première s'assura en 1884 un brevet allemand pour la fabrication de ce produit. Mais, ces derniers temps, la saccharine est devenue l'objet de considérables transactions commerciales et de nombreuses descriptions de brevets.

Les propriétés de ce produit, de même que ses qualités physiques, chimiques et physiologiques sont suffisamment connues. Son pouvoir édulcorant est environ 500 fois plus grand que celui du sucre ; mais il ne faut pas oublier que sa franche douceur ne se fait sentir que lorsqu'il est fortement dilué. Sa solubilité dans l'eau est de 1 : 250 (à température ordinaire) et environ de 1 : 40 dans l'alcool.

La saccharine est un acide énergique, décomposant les acétates et formant des sels bien prononcés. Le sel potassique, renfermant une molécule d'eau de cristallisation, forme de courts prismes, durs et brillants. Le sel sodique, cristallisant avec deux molécules d'eau, est mis en vente sous le nom de *cristallose* par la Fabrique de produits chimiques *Von Heyden*. Ce sont de denses tablettes ou prismes rhomboïdes, facilement solubles dans l'eau, mais très difficilement dans l'alcool froid. Le sel d'argent forme de longues aiguilles blanches ; le sel de baryum des masses feutrées, contenant 1 $^1/_2$ molécule d'eau de cristallisation.

En évaporant la saccharine, additionnée d'acide nitrique, sur le bain-marie jusqu'à siccité et en ajoutant à chaud quelques gouttes d'eau et un petit morceau de potasse caustique, l'on remarque, en penchant la capsule, la formation de stries bleues, violettes et rouges. Par la même opération, mais en employant de l'acide chlorhydrique dilué en place de l'acide nitrique, la saccharine est convertie en o-benzoate sulfoné d'ammonium, ce qui lui fait perdre complètement son goût sucré L'acide o-benzoïque sulfoné est éliminé des sels par l'acide sulfurique concentré. Il se forme d'ailleurs aussi en chauffant de la sulfimide à 150°C. après addition d'acide chlorhydrique concentré. D'autre part la solution de potasse caustique réduit la saccharine en benzoate o-sulfamide de potasse



duquel la saccharine peut être régénérée. En la fondant avec de la potasse on obtient de l'acide salicylique.

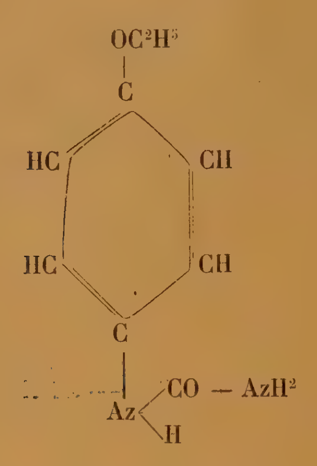
Par fusion avec des phénols, la saccharine produit de beaux colorants qui, selon la manière d'opérer, contiennent de l'azote ou non. La formation de colorants fluorescents par l'action de la résorcine sur la sulfimide a souvent été recommandée et employée pour la recherche de la saccharine dans les bois-

sons etc. Mais une méthode plus sûre consiste à isoler l'édulcorant qui est ensuite identifié par son goût et sa transformation en acide salicylique.

La qualité de la saccharine commerciale n'est pas déterminée par son titre en sulfimide, mais par sa force édulcorante qui n'est certainement qu'une grandeur subjective.

Physiologiquement la saccharine est un antiseptique qui enraye énergiquement la putréfaction. En dose de 0,5 % elle affaiblit la digestion pepsique et annule l'action de la ptyaline, elle dérange l'activité de la diastase, mais n'entrave aucunement la digestion pancréatique. Elle gêne l'action du saccharomyces cerevisiæ, lorsqu'elle est appliquée en doses d'au moins 5 %. La saccharine n'est nuisible ni à l'homme, ni aux animaux. Son application en médecine et dans l'industrie est suffisamment connue.

Les autres édulcorants ne jouent qu'un rôle secondaire à côté de la saccharine. Néanmoins, grâce aux efforts de la maison *J. D. Riedel*, la *dulcine-sucrol* a trouvé aussi quelques emplois. Ce qui empêchait spécialement son introduction, c'est que sa propriété édulcorante n'est qu'environ 200 fois plus grande que celle du sucre de canne, et que, comme dérivé de la phénétidine toxique, elle ne manqua pas d'éveiller de la méfiance. Puisque l'on se sert déjà d'un principe sucré artificiel, il est tout évident que l'on donnera la préférence au plus doux, c'est-à-dire à la saccharine. Riedel a donc laissé périmer ses nombreux brevets concernant la préparation de ce produit.



La dulcine, p-éthoxyphénylcarbamide, fut découverte en 1883 par J. Berlinerblau. Conformément à la synthèse générale des urées substituées, elle se forme par l'action du cyanate de potasse sur la p-phénétidine et transformation de la p-éthoxyphényl cyanamide par addition d'eau. Ce produit sucré n'a acquis d'importance technique que lorsque des méthodes de préparation moins coûteuses et plus praticables furent inventées.

La dulcine pure a le point de fusion 173-174°C., cristallise de l'eau en aiguilles, se dissout dans 800 parties d'eau froide, 55 parties d'eau bouillante, 25 parties d'alcool et 460 à 480 parties de glycérine. Son pouvoir édulcorant est 175 à 225 fois plus grand que celui du sucre de canne, mais, selon Kobert son goût est plus pur que celui de la saccharine.

Le troisième édulcorant est fabriqué sous le nom de *glucine* par la *Actiengesellschatf für Anilinfabrikation* à Berlin. Il promet le plus d'intérêt parmi tous les édulcorants artificiels, vu que sa constitution fait prévoir un grand nombre de dérivés faciles à préparer et dont l'étude permettrait de jeter un coup d'œil dans les relations qui existent entre le goût et la constitution chimique des différentes combinaisons. Mais néamoins, il est bien douteux que la glucine trouve bon accueil, attendu que sous l'influence de l'air sa solution se colore en brun. Quant aux détails sur la force de son pouvoir édulcorant, il n'a encore rien paru sur ce sujet. La recherche de la glucine est effectuée en décolorant la solution chaude de ce produit par du charbon et en la décomposant ensuite par de l'acide chlorhydrique. Les acides sulfonés sont recueillis sur un filtre, lavés successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther et séchés à une température de 100 à 110°C. Malgré leur insolubilité ils sont cependant fort hygroscopiques.

L'UTILISATION
DES FORCES MOTRICES
DU RHIN EN SUISSE

(*Suite et fin*) (1)

La puissance, que le canton de Zurich peut monopoliser à son profit, se trouve donc limitée à la moitié actuellement disponible de la chute du Rhin, ainsi qu'à la force motrice qu'on peut créer à Rheinau, Eglisau et Weiach, près de Kaiserstuhl.

Aux endroits où le fleuve baigne deux cantons ou deux pays, chacun d'eux a droit à la moitié de la puissance utilisable. Ainsi, la puissance motrice de la chute du Rhin et celle d'Eglisau appartiennent, par parties égales, aux deux cantons de Zurich et de Schaffhouse.

De même, celles de Rheinau et de Weiach sont partagées entre le canton de Zurich et le grand-duché de Bade. A Laufenbourg, Rheinfelden et Aeugst, la répartition se fait entre le canton d'Argovie et le grand-duché de Bade.

Installations du canton de Zurich. — Nous allons maintenant donner les grandes lignes du projet d'installation des quatre stations hydro-électriques de Laufen, Rheinau, Eglisau et Weiach, qui seraient établies, par le canton de Zurich, en vue de produire une force de 25 300 chevaux-vapeur disponibles sur les arbres des turbines.

1° *Station de Laufen.* — L'installation hydraulique se composera d'un tunnel percé à travers le rocher qui forme la rive gauche à la hauteur de la chute du Rhin et capable d'amener aux turbines, en aval de la chute, un volume minimum de 23 mètres cubes par seconde.

---

(1) Voir *Mercure Scientifique*, février 1899, p. 26.

Comme on l'a vu dans le tableau ci-dessus, la hauteur de chute utilisable est de 23 mètres. Il en résulte qu'en admettant pour les turbines un rendement de 75 %, la force motrice utilisable qu'elles produisent peut être évaluée à 5 300 chevaux-vapeur.

2° *Station de Rheinau.* — Depuis la chute de Laufen jusqu'à Rheinau, où le fleuve décrit des sinuosités d'une longueur considérable, la pente moyenne atteint seulement un millimètre par mètre. Par contre, on pourra facilement obtenir une hauteur totale de chute de 7 mètres en établissant, à Rheinau, un barrage en travers du Rhin, complété par une dérivation créée à travers une boucle par le percement d'un tunnel. On laissera, cependant, couler dans l'ancien lit, un minimum de 15 mètres cubes par seconde et la puissance motrice, que l'on compte ainsi obtenir à Rheinau, sera de 6 500 chevaux-vapeur.

3° *Station d'Eglisau.* — Ici également, la hauteur de chute du fleuve sera portée à 7 mètres environ pendant les plus basses eaux et à 4,50 m. pendant les crues, grâce à l'établissement d'un barrage, construit près d'Eglisau. On pourra, par suite, disposer d'une force motrice de 8 000 chevaux-vapeur pendant la période correspondant à l'étiage.

4° *Station de Weiach.* — Cette station hydraulique sera semblable à celle d'Eglisau. La pente de la rivière sera utilisée sur une longueur de 8 kilomètres, par la construction d'un barrage donnant une hauteur moyenne de chute de 4,50 m. et permettant d'obtenir une puissance totale de 5 500 chevaux-vapeur, mesurée sur les arbres des turbines.

5° *Installations à vapeur de secours.* — Afin de remédier à l'insuffisance du débit pendant l'étiage ou à la trop grande diminution de chute provenant des fortes crues, il sera nécessaire de doubler chaque usine hydraulique d'une installation à vapeur de secours, de telle sorte qu'on puisse garantir la puissance totale de 25 000 chevaux-vapeur, quelles que soient les variations de débit et de hauteur de chute de la rivière.

Transmission de l'énergie. — Le courant, destiné à l'éclairage et à la force motrice, sera distribué dans les villes et villages et dans leurs environs.

Le réseau primaire sera établi avec des courants triphasés à 10 000 volts. Il partira des stations hydro-électriques précédentes pour aboutir aux différents points de consommation. Les longueurs des principales lignes primaires sont les suivantes :

1. Laufen-Winterthur.	25	kilomètres
2. Rheinau-Eglisau-Zurich.	40	—
3. Weiach-Zurich	25	—
4. Transmission de régulation et de réserve de Laufen à Rheinau. .	7	—
5. Transmission de régulation et de réserve de Eglisau-Winterthur. .	16	—
6. Transmission de régulation et de réserve de Winterthur-Zurich. .	20	—
7. Transmission de régulation et de réserve de Eglisau-Weiach . .	10	—
8. Transmission de dérivation à différents endroits.	110	—
Total.	253	—

L'installation de transmission d'énergie qui doit être faite par le canton de Zurich, comprendra des stations transformatrices abaissant la tension de 10 000 à 3 000 volts. Une seconde transformation ultérieure réduira le voltage de 3000 à 300 volts. Cette dernière transformation s'opérera dans le voisinage immédiat des points de consommation.

Dépenses d'installation. — Les frais d'installation se répartiront de la manière suivante :

	Laufen	Rheinau	Eglisau	Weiach
	francs	francs	francs	francs
Terrain et expropriation	220 000	80 000	300 000	150 000
Canalisation. . . .	620 000	1 600 000	2 300 000	2 000 000
Bâtiments des turbines	300 000	300 000	400 000	400 000
Turbines.	310 000	620 000	800 000	700 000
Dynamos génératrices	594 000	960 000	1 020 000	800 000
Tableaux de distribution, outillage, ponts roulants.	45 000	60 000	60 000	50 000
Transport, montage et divers	41 000	80 000	70 000	50 000
Imprévu et frais généraux.	200 000	200 000	500 000	450 000
	2 330 000	4 100 000	5 450 000	4 600 009

Total des quatre stations . . . Fr.	16 480 000
Installations à vapeur de secours . .	4 250 000
143 kilomètres de transmission primaire à 12 000 francs le kilom. . .	1 716 000
110 kilom. de transmission dérivée à 3 250 fr. le kilom.	358 000
Transport, montage et imprévu. . .	446 000
Total.	23 250 000

Dans des conditions moyennes de travail, les pertes se répartiront comme il suit :

	Perte	Rendement
Dans les générateurs électriques.	8 %	0,92
Dans les transmissions. . . .	9 %	0,91
Dans les transformateurs $\frac{12\,000}{3\,000}$ volts.	8 %	0,92

Le rendement total sera donc :

$$0{,}92 \times 0{,}91 \times 0{,}92 = 0{,}77.$$

Il en résulte que le prix d'installation par cheval-vapeur peut être évalué de la manière suivante :

Sur l'arbre des turbines.	25 300 ch.-v.	912 fr. par ch.
Aux alternateurs. . .	23 270 —	1 000 —
A la fin de la transmission à 12 000 volts. .	21 200 —	1 096 —
Aux transformateurs à $\frac{12\,000}{3\,000}$ volts. . . .	19 400 —	1 200 —

On estime que les frais d'installation de la transmission à l'intérieur des villes et des villages, des sous-stations transformatrices à $\frac{3\,000}{300}$ volts, des aménagements, etc., entraîneront une augmentation de 300 francs par cheval, de sorte que le prix total du cheval-vapeur, aux différents points de consommation, peut-être estimé aux prix de 1500 francs.

Frais d'exploitation. — On admet que les frais d'exploitation se répartiraient ainsi :

Administration. . . . . Fr.	90 000
Direction et personnel supérieur	190 000
Entretien et réparation.	93 000
Intérêt du capital à 5 %.	1 163 000
Amortissement.	697 000
Impôt de 6 fr. par chev. sur 31 000 chev.	186 000
Exploitation et entretien des installations à vapeur de secours.	25 000
TOTAL. . . . . . . Fr.	2 444 000

Les frais d'exploitation seraient donc de 126 francs par cheval-vapeur et par an.

Les dépenses supplémentaires pour l'entretien, les réparations et l'amortissement des moteurs, lampes et canalisations secondaires, peuvent être évaluées à 300 francs par cheval.

Les pertes, qui se produiront entre les transformateurs à 3 000 volts et les moteurs ou lampes, atteindront 27 % et il résulte de toutes ces considérations que le prix de revient total de l'exploitation, aux points de consommation actuelle, serait de :

$$\frac{(126 \times 30)\ 100}{73} = 212 \text{ francs par heure.}$$

Répartition de l'énergie. — La puissance totale de 25 000 chevaux-vapeur, disponible aux arbres des turbines des quatre stations centrales, serait distribuée par les transmissions dans les proportions suivantes :

1. Ville et environ de Zurich . .	14 000	chev.-vap.
2. — — Winterthur.	5 000	—
3. Lieux intermédiaires et divers.	3 300	—
4. Grand-Duché de Luxembourg.	3 000	—
TOTAL.	25 300	—

Prix de vente de l'énergie. — L'énergie serait fournie au prix coûtant majoré d'une marge proportionnelle pour les risques et frais d'administration. Dans cet ordre d'idées, l'énergie serait livrée aux prix suivants qui sont identiques à ceux des stations centrales similaires, notamment l'usine hydro-électrique de la Sihl [1], près de Zurich, qui distribue la force et la lumière, à 20 kilomètres de distance, au moyen de courants diphasés à 5 000 volts.

Puissance livrée	Prix du cheval-vapeur par an	Puissance livrée	Prix du cheval-vapeur par an
0,5 cheval	550 francs	20 chevaux	240 francs
1 —	500 —	40 —	190 —
5 chevaux	370 —	50 —	180 —
10 —	290 —	100 et au-dessus	160 —

Comparaison avec la vapeur. — Le prix du charbon de Saarbrück et du bassin du Rhin, livré à Zurich ou à Winterthur, est d'environ 34 francs la tonne. A ce prix, la dépense par cheval-vapeur, comprenant 5 % d'intérêt et 5 % d'amortissement, est la suivante :

Fonctionnement de la machine	Puissance obtenue	Prix du cheval-vapeur par an
Sans condenseur	5 chevaux	635 francs
—	10 —	595 —
—	20 —	450 —
Avec condenseur	40 —	323 —
—	60 —	280 —
Compound	100 —	224 —
—	150 —	211 —
—	300 —	182 —

CONCLUSION. — Cette entreprise, dans tout son ensemble, paraîtra, sans doute, audacieuse. Bien que la dépense de première installation, ainsi que les prix proposés pour la vente de l'énergie, soient plus élevés qu'ils ne le sont en d'autres endroits, notamment à Genève, les promoteurs du projet déclarent qu'ils seraient en mesure de lutter avantageusement contre la vapeur.

Une entreprise de cette nature aura beaucoup plus de chances d'être avantageusement rémunérée, lorsqu'elle pourra distribuer une grande puissance à un prix modéré, que dans le cas où elle sera obligée de vendre plus cher l'énergie dont elle ne disposera qu'en petite quantité.

En admettant, même, que le prix moyen de vente de l'énergie ne dépasse pas 160 francs par cheval, le revenu, comprenant l'intérêt de 5 % déjà prévu dans les dépenses de construction, serait encore de 8 % du capital.

La raison, pour laquelle le canton de Zurich utilisera, lui-même, la puissance hydraulique du Rhin, s'explique par ce fait que les villes de Zurich et de Winterthur ont, toutes les deux, cherché à obtenir la concession du transport de cette énergie. Dans ces conditions, le Gouvernement cantonal a résolu d'entreprendre le travail lui-même et de mettre ensuite le courant électrique à la disposition de ces deux villes et de tout le canton.

Nous ne chercherons pas à apprécier l'opportunité qu'il peut y avoir, de la part d'un Etat, à se lancer dans une entreprise aussi vaste et aussi fertile en imprévus de toute nature, mais on peut se demander si une société privée ne viendrait pas plus facilement à bout de ce travail et de ces installations. D'ailleurs, les avantages, résultant de l'utilisation de la puissance latente du Rhin, au point de vue de l'éclairage et de la force motrice, ne sont peut-être pas, dans l'état actuel de l'industrie, aussi réels que paraissent le croire les auteurs du projet que nous venons d'exposer, et c'est plutôt à titre de curiosité que nous avons cru devoir le signaler.

(*Génie civil*) H. M.

(1) Voir le *Génie civil*, t. XXXIII, n° 23, p. 369.

LE CARBURE DE CALCIUM
DEVANT LES TRIBUNAUX

Comme complément du procès publié dans la présente livraison du *Moniteur Scientifique*, voici une appréciation que nous trouvons dans les journaux allemands :

Dans la dernière séance de l'*Elektrochemische Gesellschaft* (Société électrochimique allemande), M. Hasslacher, représentant de brevets, a parlé du procès du carbure de calcium. On sait que plusieurs maisons allemandes avaient intenté une action en nullité de brevet contre un chimiste français, M. Bullier. La revendication du brevet Bullier pour la préparation des carbures de métaux alcalino-terreux prétendait protéger l'obtention de ces carbures par le chauffage du charbon et des oxydes métalliques au four électrique.

La décision de nullité est basée principalement sur l'existence antérieure du brevet américain de Willson. Les plaignants ont établi, comme point de départ de la discussion, que la constitution du carbure de calcium, combinaison de carbone et de calcium métallique, sa préparation à haute température, ainsi que ses diverses propriétés étaient déjà connues par les travaux de Wöhler, Moissan, Travers et Borchers. Le brevet Willson montre que l'inventeur a réellement employé le procédé qu'il indique pour la préparation du carbure de calcium, et les plaignants en déduisent que, d'après les moyens actuellement connus de tous, un chimiste quelconque est à même de préparer le carbure de calcium par le procédé Willson. Bullier n'aurait donc rien indiqué de nouveau dans son brevet. L'emploi du four électrique était déjà connu, et l'appareil de Willson serait d'un emploi industriel aussi commode que l'appareil de Moissan, indiqué par Bullier. Quant aux proportions relatives de matières premières, indiquées dans le brevet, elles sont le résultat de simples calculs théoriques, tels que tout chimiste peut en faire de semblables.

Les débats devant l'office des brevets avaient fait admettre en principe l'annulation du brevet. Devant le tribunal de l'empire, deux avis contraires se sont manifestés : celui du professeur Von Knorr et du docteur Borchers, favorable au défendeur, et celui du professeur Freund, de Francfort, concluant à l'annulation. C'est à ce dernier avis que s'est rangé le tribunal.

L'emploi de la chaux et du charbon, comme matières premières pour la préparation du carbure de calcium, était connu avant Bullier. La conduite de l'opération, l'emploi du four électrique ne présentaient rien de nouveau. Enfin, le produit final lui-même ne constituait pas une nouveauté, et était connu de longue date.

Dans la discussion qui a suivi cet exposé, le professeur Freund a fait ressortir tout l'intérêt de ce procès, au point de vue national et économique. L'annulation du brevet Bullier, c'est la fabrication libre du carbure de calcium et de l'acétylène, c'est-à-dire d'un produit qui peut concurrencer le pétrole, objet d'importation.

Le professeur Freund, en concluant, a justifié les principaux points de sa déposition dans le procès Bullier, et il a établi le mal fondé des arguments fournis par d'autres témoins, en particulier par Borchers et Ostwald. Puis, prenant directement à parti Borchers, il a rappelé qu'avant le procès, ce dernier avait toujours contesté la validité du brevet Bullier, et qu'à l'audience il avait soutenu tout le contraire.

DROGUES PULVERISEES
LEUR CONTENANCE EN CENDRE ET CARBONATE DE POTASSE, RELATIVEMENT A LEUR FINESSE DE PULVÉRISATION

K. Dietrich vient de démontrer par de nombreux essais (Pharmac. Zeitung 43, page 684) qu'en élevant le degré de pulvérisation d'une drogue, la contenance en cendre (et avec celle-ci la silice) y augmente, tandis que le carbonate de potasse y diminue. De ces données on est obligé de déduire que ni les drogues grossièrement, ni celles finement pulvérisées — ces dernières naturellement encore moins — ne contiennent les différents principes actifs dans les mêmes proportions que dans les drogues non divisées. Ce fait est sans aucun doute d'une grande importance, spécialement en pharmacologie.

LE COMMERCE
DES PRODUITS CHIMIQUES AU JAPON

(*Japan Gazette*).

Pendant les six premiers mois de l'année 1898, le Japon a importé une quantité de soude caustique représentant une valeur de 739,500 francs.

La grande industrie chimique (acide sulfurique, soude caustique, chlorure de chaux) a fait, dans ce pays, de réels progrès. C'est surtout le cas pour le chlorure de chaux, de sorte que l'industrie japonaise est à même de fournir amplement aux besoins locaux.

La fabrication de la soude caustique n'a pas encore acquis une bien grande importance ; un tiers seulement des demandes peut être couvert par l'industrie locale, le reste devant être importé. Du reste, voici, au sujet de l'importation de ce produit, les données officielles, publiées par le ministère.

Année	Quantité en cathys	Valeur en yen
1892.	4,797,150	173,010
1893.	5,005,589	192,426
1894.	4,622,642	205,467
1895.	5,855,175	234,000
1896.	2,374,118	84,263
1897.	6,656,185	229,593
	1 cathy = 1,31 livre	1 yen = 5 francs

Le brusque écart, constaté pour l'année 1897, est dû à ce que l'Osaka Alkali Company a été forcée de cesser tout travail, par suite de la hausse des matières premières et l'impossibilité de lutter contre les produits importés.

IMPORTATION ET EXPORTATION DE LA FRANCE EN POTERIES, VERRES ET CRISTAUX EN 1898

Verres et cristaux

Désignation	IMPORTATION kilogrammes 1898	IMPORTATION kilogrammes 1897	IMPORTATION francs 1898	IMPORTATION francs 1897	EXPORTATION kilogrammes 1898	EXPORTATION kilogrammes 1897	EXPORTATION francs 1898	EXPORTATION francs 1897
Glaces superficie moindre 1/2 mètre carré	202.900	157.827	178.552	138.888	437.800	379.801	288.948	250.669
» de 1/2 à 1 mètre carré	18.200	12.557	289 380	199.656	456.600	437.403	497.694	475.675
1 mètre carré et plus — brutes	3.600	5.390	125.380	38.000	83.200	30.741	83.200	30.471
1 mètre carré et plus — polies	12.000	10.777	190.800	171.354	2.659.000	2.703.712	2.659.000	3.703.712
1 mètre carré et plus — étamées	5.200	2.754	109.200	57.834	239.100	289.729	239.100	289.729
Verres bruts, coulés ou moulés pour isolateurs, toitures, etc	256 600	150.278	59.018	35.165	617.500	650.408	142.025	152.195
Gobeleterie — vernie et moulée	2.206.800	2.290.838	1.456.488	1.318.826	12.690.700	11.870.408	8.122.048	7.5€7.385
Gobeleterie — taillée, gravée ou décorée	1.122.600	1.185 483	2.862.630	3 022 982	749.900	862.292	1.364 818	1.569 370
Gobeleterie — verres d'éclairage	2.697.300	2 766.272	1.996.002	2.047.041	311.700	236.219	174.552	132.873
Verres à vitres — ordinaires	3.815 600	3.473 130	839.432	752.384	20.256.700	9.135 366	2.256.474	1.978.994
Verres à vitres — de couleur teintés et ardés	55 600	72 872	83.400	109.308	61.000	94.209	68.320	105.986
Verres à vitres — assemblés en vitraux	11.900	8 516	71.400	51.096	45 900	58.649	224.910	287.364
Verres de montres et pendules	12.900	12.250	45.150	42.875	37.900	29.209	109.152	84 222
Verres de lunettes et d'optique	48 600	37 437	680.400	524.118	50 700	63.935	567.840	716.408
Vitrifications et émail en masses ou tubes	280.200	382.547	479.142	654.155	187.100	217.323	344.264	400.962
Vitrifications en grains percés ou taillés	1.519.800	1.549.547	3.419 550	3.486.481	188.100	212.244	353.628	399.018
Fleurs, ornements et couronnes en vitrification ou porcelaine	89.200	102.653	298.820	343.888	422.300	409 234	1.203.355	1.165.294
Bouteilles — pleines	3.033.200	2.953.632	370.050	36 0343	53.873 900	55.464.010	6 572.616	6.766.609
Bouteilles — vides	1.881.000	3.771.893	229.482	460.171	16.462.700	20 662.355	2.008.449	2.520.807
Grésil	4 464 100	4 254.493	267 846	255.270	1.187.200	928.309	72.419	56.627
Lampes à incandescence	23.800	22.299	476.000	445.980	67.900	36.494	950.600	510.920
Objets en verre non dénommés	209.800	198.552	230.780	218.407	5.817.200	3.545.121	4.770.104	2.294.725
	21.969.000	22.421.997	14.758.902	14.930.222	116.904.100	109.319.973	33.073.716	31.890.415

Poteries

Désignation		IMPORTATION kilogrammes 1898	IMPORTATION kilogrammes 1897	IMPORTATION francs 1898	IMPORTATION francs 1897	EXPORTATION kilogrammes 1898	EXPORTATION kilogrammes 1897	EXPORTATION francs 1898	EXPORTATION francs 1897
Réfractaires en terre commune		62 272.800	65.640.729	15.568.200	16.410.182	9.890.600	7.807.175	2 472.650	1.951.794
Tuyaux de drainage		29.600	78 227	2.960	7.823	2.413 000	2.252.577	241.300	225.258
Pots à fleurs		64.100	62 851	9.615	9.428	499.100	335.309	78.865	50.296
Pipes en terre		45.200	58.320	67.800	87.480	356.700	330.388	535.050	495.582
Autres en terre commune	non vernissées ni émaillées	200.200	535.590	42.042	113.813	2.256 500	3.056 331	473 865	649.671
	emaillées ou vernissées	483.700	583.000	101.577	125.092	763.000	1.012.664	160 320	215.191
Poteries cuites en grès	pour la fabrication des produits chimiques	161.600	240 375	129.280	192.800	134.500	69.934	107 600	55.947
	tuyauterie	378.600	556.650	64.362	94.631	3.987.600	6 000 084	677.892	1.020.014
	autres — communes	428.600	489.418	34.288	41 600	744 200	753.700	59.536	64.0[illegible]4
	autres — pâte fine	84.200	84.862	28.628	28.852	15.000	22.548	5.406	7 666
Carreaux et pavés céramiques	en terre commune non vernissés ni émaillés	4.120.200	6 533.347	412 020	653.885	28.878.200	25.709.162	2 887 820	2.570.946
	autres de toute sorte	1.748.300	2.940.046	349.660	588.009	4.763.700	5.288.450	952.740	1.057 690
Faïence	stannifère	257.000	239.482	141.350	132.314	3.586 700	3.860.291	1.685.749	1 804.686
	fine	2.207.800	2.252.251	1.214.290	1.244.318	2.669.000	2.199.039	1.254.430	1.028.051
Porcelaine	blanche — Angleterre	422.300	291 218	591.220	407.704	1.733 700	3.076.136	4.388.685	5.980.4[illegible]2
	blanche — Belgique					318 400	313.083		
	blanche — Etats-Unis					511.400	438 989		
	blanche — Autres pays					1.616.200	1.867.460		
	décorée	634.900	646.893	3.082.050	2.911.019	2.470.300	2.541.452	7.089.671	7 293.966
	parian ou biscuit coloré ou blanc	165.300	192.829	743.850	867.731	10 400	2.519	29.848	7 2[illegible]8
		73.704 400	83.426.754	22.583.192	23.915.681	67.619.100	63.337 291	20.111.427	24 478.472

Résumé des importations et exportations avec les principaux pays

Allemagne	25.512.900	21.331.988	11.300.000	10.980.499	6.628.300	6 481.483	2.644 000	2.690.521
Angleterre	24.692 600	25.935.491	6.655 000	7 090.624	43.588 900	44.987 909	15 638.000	14.381.286
Belgique	34 239.000	42.780.227	8.479.000	10.207.278	10.902 400	8.515.027	3.618.000	2.822 374
Brésil					3.659.500	4.101 747	1.043 000	1.537.338
Espagne					3.028.900	4 257.727	1 489 000	2.033.804
Etats-Unis					4.908 800	5 519.384	3.694.000	3.426.662
Italie	1.445.000	1.562.137	2.955.000	3.301.098	3.947.800	4.042.024	1 215.000	1.260.317
Suisse					4.277 800	3.887.890	2.487.000	2 313 173
République Argentine					14.613 000	14 288.837	2.069.000	2.123 643
Russie					2.748.400	2.314.925	764.000	571.602
Turquie					4.655.400	3.855.028	1.121 000	866.723

EPURATION DE L'EAU

SANS L'INTERVENTION D'AGENTS CHIMIQUES. PROCÉDÉ PIEFKE

(*Der Gastechniker*).

Les eaux souterraines sont très limpides, en général, mais elles ont une mauvaise saveur, et, exposées à l'air ou soumises à l'ébullition, elles se troublent et dégagent souvent une odeur désagréable. Ces eaux renferment ordinairement du carbonate ferreux, elles tiennent, en d'autres termes, du fer en solution. Par la mise en liberté de l'acide carbonique, le fer se précipite à l'état d'hydrate ferrique, et altère ainsi la limpidité de l'eau.

Aussi longtemps que le fer est en solution dans l'eau, on ne peut pas l'éliminer, mais on peut s'en débarrasser lorsqu'il est complètement transformé en hydrate ferrique. Suivant la composition de l'eau, cette transformation nécessite un temps plus ou moins long, par la seule action de l'air atmosphérique. D'un autre côté, pour opérer cette transformation, l'ébullition n'est guère praticable, et la précipitation du fer au moyen d'agents chimiques est souvent impossible. C'est pourquoi on cherche depuis longtemps un procédé permettant l'élimination rapide et rationnelle du fer, mais jusqu'à présent les essais entrepris dans cette voie ne semblent pas avoir été couronnés de succès. Il n'en est pas de même du procédé Piefke, qui fournit des résultats certains, tout à fait bons pour les besoins courants.

D'après ce système, l'eau traverse un appareil spécial, où elle arrive en contact intime avec l'air, en présence de l'hydrate ferrique qui se précipite spontanément, sans l'intervention d'aucun agent chimique. L'air atmosphérique peut agir directement sur l'eau, ou bien il peut être amené au moyen de pompes, mais, dans tous les cas, les résultats ont été bons. La construction et les dimensions des appareils dépendent de la richesse ferrugineuse de l'eau à épurer, de la composition générale, ainsi que des conditions locales. L'eau ayant subi cette épuration préliminaire, est filtrée à travers du sable. Comme l'hydrate ferrique a une tendance à envelopper les matières organiques, et que sa nature floconneuse n'oppose pas une grande résistance à la filtration, la vitesse de la filtration peut être poussée assez loin, de sorte que l'on peut obtenir rapidement une quantité notable d'eau de très bonne qualité.

En procédant de cette manière, — traitement dans un appareil spécial et filtration à travers du sable — on a, même dans le cas d'une eau très riche en fer, un produit tout à fait exempt de fer, inodore, insipide et parfaitement limpide, ne se troublant pas et purgé de matières organiques et d'ammoniaque.

Les frais sont minimes et le travail est très simple. Il suffit tout simplement de nettoyer l'appareil de temps en temps, lorsque les impuretés qui s'y sont déposées ne permettent plus le passage d'une quantité d'eau suffisante.

BIBLIOGRAPHIE

Les eaux-de-vie et liqueurs, par X. Rocques. — Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

« L'alcool est un sujet de discussions et de polémiques souvent violentes et passionnées », dit M. Rocques, dans sa préface. Certes, jamais on n'a dit plus vrai. En fait, il en est de la question de l'alcool comme de ces questions difficiles et qui touchent à beaucoup d'intérêts ; tout le monde en parle beaucoup, la discute, et peu de gens la connaissent. Il y a toujours des pseudo-savants qui veulent s'occuper *de omni re scibili*, et dont le savoir est un mythe. Par amour de la réclame et dans l'espoir de se faire prendre au sérieux, ils embrouillent tout ce qu'ils touchent parce qu'ils sont ignorants. Il n'y a pas de produit sur lequel on ait plus discuté que l'alcool. Chaque fois que le gouvernement a besoin de se créer des ressources et de combler les déficits du trésor qui, véritable tonneau de Danaïdes, se vide au fur et à mesure qu'on le remplit, il frappe l'alcool d'un nouvel impôt. Il a, pour l'aider dans sa besogne, l'appui des hygiénistes, qui lui crient : « Bravo, l'alcool est la source de tous nos maux, il faut le frapper de droits prohibitifs pour restreindre et même annihiler sa consommation ». Tout cela sonne faux, car s'il n'y avait pas de gens vendant des alcools à n'importe qui et dans n'importe quelles conditions, il y aurait moins de consommateurs. C'est pour l'alcool qu'il est vrai de dire : « L'abus en provient de la trop grande quantité de débitants, supprimez de ceux-ci, et vous verrez qu'il y aura moins d'alcooliques ». Du reste, avouons que les hygiénistes ne sont pas d'accord sur l'action néfaste de l'alcool dans l'organisme. Les uns, et ils sont dans le vrai, considèrent l'alcool comme toxique par lui-même ; les autres prétendent, au contraire, qu'il est dangereux surtout par les quelques millièmes d'impuretés qu'il contient. — Quoiqu'il en soit, toutes les expériences faites sur ce sujet pèchent par la base. On a pris des animaux, des herbivores ou des carnivores. Or, il faut bien reconnaître qu'en somme ces sujets ont un estomac autrement fait que le nôtre, que, de plus, ils ne sont pas faits pour absorber de l'alcool et sont beaucoup plus sensibles à son action. C'est comme si l'on voulait faire absorber de la viande à un herbivore ou à un ruminant. Ils n'en voudraient pas et ne la supporteraient pas ; et cela ne signifierait pas que la viande est toxique. Il y a encore un autre fait : c'est qu'il y a des poisons relativement violents qui sont sans action sur certains animaux et qui, pourtant, sont très toxiques pour l'homme. Le chien absorbe une quantité de produits plus ou moins altérés, qui provoqueraient des accidents souvent mortels chez l'homme, et qui, cependant, ne l'incommodent en rien. L'expérimentation, pour être certaine, ne devrait se faire que sur l'espèce humaine, et si l'on ne peut y arriver, la pathologie est susceptible de nous renseigner mieux sur ce sujet que n'importe quelle expérience sur des animaux.

Mais ne nous engageons pas davantage dans cette question, car il y aurait beaucoup à dire, et surtout il faudrait savoir comment les expériences ont été conduites. Revenons à l'ouvrage de M. Rocques. C'est un livre sans prétention aucune. L'auteur, qui connaît sa question à fond, puisqu'il s'en occupe depuis fort longtemps, s'est surtout préoccupé des desiderata de l'industrie des eaux-de-vie. Il a eu surtout pour objet d'indiquer les améliorations et les perfectionnements à apporter à une fabrication restée quelque peu primitive. C'est là un point que les lecteurs étudieront avec beaucoup d'intérêt. Du reste, M. Rocques n'a pas voulu faire de théorie. S'il donne quelques indications sur la constitution et la composition des alcools et eaux-de-vie, c'est surtout pour faire ressortir qu'en procédant avec plus de soin et dans de meilleures conditions, on peut arriver à enlever à ces spiritueux les parties qui, en somme, ne contribuent en rien à la bonification et au bouquet des eaux-de-vie, et sont nuisibles. Du reste, dans un livre très intéressant, que nous avons eu l'occasion d'analyser, il s'est déjà occupé de la question théorique, c'est-à-dire de l'analyse et de la composition des eaux-de-vie. Dans le présent ouvrage, comme nous l'avons dit plus haut, c'est à la partie technique qu'il s'est attaché.

Le sujet est divisé en seize chapitres comprenant d'abord des indications générales sur les eaux-de-vie, puis sur leur distillation, que les eaux-de-vie proviennent du vin, du cidre, des fruits à noyaux ou de la fermentation des mélasses, etc. Une partie est exclusivement réservée à la fabrication des liqueurs, dont l'auteur donne quelques formules intéressantes, à celle des fruits à l'eau-de-vie ; puis l'auteur traite en quelques pages des eaux distillées et des sirops. Enfin, les fraudes font l'objet d'un assez long chapitre.

La fraude des liqueurs et des eaux-de-vie. Qu'entend-on par là ? A part les produits qu'il est interdit d'y ajouter, je ne vois guère ce qui peut constituer une fraude. Il y a en tout cas, un produit dont on devrait bien proscrire l'emploi. C'est l'absinthe, dont le pouvoir toxique est si considérable que les personnes qui en distillent l'essence sont, au bout de très peu de temps, atteintes de tremblements nerveux et d'accidents paralytiques.

La question hygiénique étant de plus en plus à l'ordre du jour, M. Rocques n'a pas manqué de la traiter et, comme nous, il conclut que la question ne saurait être résolue dans l'état actuel de la science. Il a raison, car les hygiénistes, beaucoup par besoin de réclame, se font les protagonistes d'idées absurdes et de moyens prohibitifs exagérés. Si l'alcool fait tant de victimes, cela tient beaucoup plus aux conditions insalubres dans lesquelles vit le peuple. Qu'on lui procure les moyens de vivre plus largement, et on verra que l'alcoolisme diminuera dans de fortes proportions. L'ouvrier qui a travaillé toute la journée ne peut vivre dans un taudis plus ou moins infect ; il se déplaît chez lui et s'en va au dehors chercher des jouissances de mauvais aloi. L'alcoolisme est une habitude contractée par nécessité, et quelquefois par la fausse idée que l'alcool donne de la force. Pour arriver à supprimer l'alcoolisme, il n'y a qu'un seul moyen : limiter le nombre des débits de vins, et frapper impitoyablement tout débitant qui aura donné à boire à un individu en état d'ivresse.

Ce ne sont pas les droits prohibitifs qui constituent un remède. Ils auront, au contraire, le grand inconvénient de ruiner certaines industries. Car, en somme, si l'on fait la comparaison entre la quantité d'alcool vendu dans le commerce et celui absorbé comme boisson, je crois que ce dernier ne représente pas une proportion énorme ; le reste sert à une foule d'industries. Nous sommes déjà tributaires de l'étranger, pour un grand nombre de ces dernières. Si l'on taxe trop l'alcool, son emploi deviendra impossible, et la lutte ne pourra se soutenir. Quoiqu'il en soit, il ne faut ni surcharger l'alcool de droits, ni créer de monopole. Il existe déjà trop de ces derniers, et nous savons ce que valent les monopoles de l'état. Il n'y a qu'à considérer l'industrie des allumettes, on sera vite édifié.

Cependant, relevons une erreur de M. Rocques. Il prétend que le vin rend alcoolique comme l'alcool. Non, celà n'est pas exact, si l'on ne boit que du vin naturel. Malheureusement, il n'en est rien, et, mieux que tout autre, M. Rocques sait à quoi s'en tenir à ce sujet ; il a assez, comme on dit, manipulé la matière et analysé de vins quand il était chimiste principal au Laboratoire municipal. Il doit bien se rappeler que souvent il avait à analyser d'affreuses drogues vendues sous la dénomination de vin. Avec du vin naturel, on devient ivrogne, mais non alcoolique. L'ivrogne ne présente aucune affection, si ce n'est un peu de cerrhose guérissable, et encore. Les récentes discussions de l'Académie de médecine sembleraient prouver qu'il n'en est rien.

Quoiqu'il en soit, M. Rocques a fait œuvre utile, et, ce qui est mieux, il a fait œuvre personnelle, c'est-à-dire émis des idées et des opinions lui appartenant, qui sont le résultat de ses nombreuses recherches sur les eaux-de-vie et, par conséquent, de sa grande compétence en la matière. Son ouvrage mérite d'être consulté, et on le consultera sans aucun doute.

F. Thabuis.

Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse, par J. Riban, 1 vol. de 704 pages, avec 96 figures dans le texte. — Librairie Masson.

L'analyse chimique quantitative par l'électrolyse n'est pas aussi répandue dans les laboratoires qu'elle devrait l'être. Elle est appliquée couramment pour des déterminations industrielles, mais peu de chimistes en ont généralisé l'emploi dans leurs recherches. Les méthodes sont pourtant précises et ont le grand avantage de prendre peu de temps ; l'opération une fois mise en route se continue toute seule et l'expérimentateur, à part un coup-d'œil à de rares intervalles, a la disposition de son temps pour d'autres travaux. Les ouvrages publiés jusqu'ici sur cette question n'ont pas recruté beaucoup d'adhérents, car, dans tous, la partie électrique proprement dite

n'était pas suffisamment développée. Il fallait indiquer aux chimistes, peu au courant des opérations électriques, la manœuvre des appareils nécessaires pour conduire à bonne fin une électrolyse et leur faire comprendre le fonctionnement des instruments auxquels ils auraient recours pour produire le courant. M. Riban a pensé, avec juste raison, qu'il était indispensable d'exposer au lecteur d'abord les lois fondamentales de l'électricité. L'auteur a consacré le début de son ouvrage à une revision rapide des propriétés des courants, puis, après avoir expliqué les unités électriques, il a décrit soigneusement tous les générateurs d'électricité pouvant être utilisés dans les laboratoires d'électrolyse, piles et machines. La charge et l'entretien des accumulateurs a été particulièrement développée. Enfin, l'étude des appareils de mesure et de détermination des constantes électriques, la nomenclature détaillée des appareils dans lesquels s'effectuent les dépôts galvaniques et des dispositifs d'installation dans quelques laboratoires terminent la partie physique de ce traité.

Dans la partie chimique, se trouvent décrites les méthodes de dosage individuel des éléments et de leur séparation. Un certain nombre d'exemples permettent de comprendre tout le parti que l'on peut tirer des méthodes électrolytiques et de trouver la solution des problèmes analytiques si nombreux au laboratoire. M. Riban s'est attaché dans son traité à être clair et précis, et il a donné toutes les explications nécessaires pour éviter les mécomptes amenés par les données trop vagues de certaines publications. Nul doute que les personnes désireuses de s'assimiler les nouvelles méthodes ne trouvent, dans ce livre, un guide sûr, grâce aux indications données pour la première fois pour chaque méthode, indications qui permettent d'obtenir des dépôts adhérents, faciles à peser, la densité du courant à employer étant bien spécifiée dans chaque cas.

Leçons de chimie physique, professées à l'Université de Berlin, par Y. H. Van't Hoff, membre de l'Académie des sciences de Berlin, professeur ordinaire à l'Université et directeur de l'Institut de physique de Charlottenbourg. — Ouvrage traduit de l'allemand par M. Corvisy. — Première partie (la dynamique chimique), (librairie Herman, 8, rue de la Sorbonne).

Autrefois, la France attirait dans sa capitale les savants et les artistes dont la réputation était établie à l'Etranger. Aussi Paris était-il toujours la Ville Lumière, centre de toutes les illustrations nationales et étrangères, où les étudiants du monde entier venaient s'instruire et remportaient chez eux un souvenir impérissable de la France. Aujourd'hui il n'en est plus de même. Malgré la formation de centres universitaires, il semble difficile de croire, de par leur organisation, qu'il soit jamais possible d'imiter l'Université de Zurich, qui appela à elle autrefois le français Emile Kopp, pour l'enseignement de la chimie industrielle.

Or, ce qui ne se fait plus en France, l'Allemagne n'a pas hésité à l'accomplir. Bien qu'il fût grand, le nombre des chimistes qui pouvaient dignement succéder à Hofmann, l'Université de Berlin a pensé avec raison qu'en appelant chez elle le savant hollandais Van't Hoff, la gloire du professeur étranger en rejaillirait et sur l'Université et sur l'Allemagne, en même temps qu'un afflux considérable d'étudiants viendraient à Berlin, comme autrefois ils venaient à Paris, pour écouter les leçons d'un homme célèbre.

Ce sont quelques-unes de ces leçons sur un sujet très étudié depuis quelques années, qui forment une suite au traité de Lothar Meyer, que la librairie Herman vient de faire paraître. Nous ne pouvons qu'y renvoyer le lecteur.

PETITES NOUVELLES

Société Dunkerquoise pour l'Encouragement des Lettres, des Sciences et des Arts

Programme des Concours pour l'année 1899

Etude sur l'emploi de l'alcool dénaturé dans les machines légères à rotation directe pour automobile et aérostation. (Il sera tenu compte du minimum des prix de revient et de l'usage).

Des récompenses consistant en une médaille d'or de 200 francs, médailles de vermeil et de bronze, seront attribuées aux mémoires qui en paraîtront dignes.

Le carbure de calcium devant les tribunaux

Nous relevons dans un des derniers numéros de l'*Electrical Rewiew* la note suivante :

Les brevets Bullier ont été déclarés nuls, au cours de l'année dernière, par les tribunaux allemands. Les brevets Willson font également l'objet d'un procès analogue, actuellement en cours en Angleterre. Le jugement sera rendu sous peu, et déterminera l'orientation de l'industrie du carbure de calcium dans le Royaume-Uni.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

EFFICACITÉ ET INNOCUITÉ
DU PANSEMENT PICRIQUÉ

Par **M. Paul Thiéry**.
Professeur agrégé de la Faculté de médecine, Chirurgien des hôpitaux.

[L'emploi du pansement pricriqué dans l'industrie nous engage à extraire les renseignements suivants d'un travail présenté à la Société de chirurgie. Il résulte de ce travail que la solution maximum pricriquée 1,2 °/₀ ne peut produire d'intoxication et qu'il faut absolument bannir les corps gras et les pommades à l'acide picrique].

Depuis plusieurs années seulement, bien que nos recherches sur ce sujet datent actuellement de plus de douze ans, l'acide picrique s'est fait une large place en chirurgie, et à ne considérer que le nombre des applications qui en ont été faites en chirurgie, en dermatologie, voire en art vétérinaire, on aurait pu penser que les chirurgiens étaient unanimes à reconnaître les bons effets que l'on pouvait retirer de ce topique.

Mais une récente discussion à la Société de chirurgie, le 19 janvier 1898, a montré qu'il n'en était pas ainsi et que si tous les travaux de quelque haleine *publiés* sur ce sujet étaient d'accord pour recommander l'emploi de l'acide picrique et indiquaient les multiples applications dont il était susceptible, un certain nombre de chirurgiens, et non des moindres, s'élevaient contre la réalité de ces affirmations, bien plus même déclaraient le pansement picriqué capable de produire de graves complications d'ordre général et d'ordre local.

I

L'acide picrique peut-il provoquer une intoxication grave ? C'est ce point que nous voulons discuter tout d'abord, car bien que contesté par un certain nombre des membres de la même Société, il a été avancé d'une manière si affirmative par d'autres que, s'il est bien établi, le pansement picriqué perd de ce fait même la plus grande partie de sa valeur.

Eh bien ! je suis obligé de le dire avec toute la déférence que je tiens à témoigner aux chirurgiens qui ont pris la parole et dont plusieurs sont mes maîtres, je n'ai rien vu dans ces affirmations qui puisse m'engager à changer de conviction, et surtout lorsque cette conviction s'appuie sur plus de douze années d'expérience, et sur une pratique de pansements qui dépasse actuellement plusieurs milliers. J'en appelle à tous ceux qui ont suivi les services que j'ai été à même de diriger depuis mon internat jusqu'à l'époque actuelle ; aujourd'hui encore et quotidiennement, cinq à six pansements picriqués sont faits au service de consultation de la Pitié, beaucoup sur de larges surfaces, et *jamais, à aucune époque, dans aucune condition*, je n'ai observé d'accidents d'intoxication : — je veux bien admettre qu'il puisse en exister de légers, je n'en ai jamais vu.

Mais, me dira-t-on, vous ne pouvez nier ceux qui ont été publiés : il me serait permis de le faire, car ils ont été publiés, disons plutôt rapportés, avec si peu de détails, dans des termes si vagues, qu'il est permis de les expliquer tout autrement et je vais développer ce point.

Prenons d'abord l'observation princeps, les deux observations de Latouche d'Autun, rapportées par Walther et qui ont été le point de départ de la discussion.

Que se dégage-t-il de ces observations ? Deux enfants largement brûlés, dont les brûlures seules, par leur étendue, pourraient être inquiétantes, *vont bien grâce au pansement picriqué* appliqué suivant les indications que nous avons données (nous reviendrons plus loin sur le symptôme douleur qui a inquiété notre confrère).

Puis, obéissant à une regrettabte décision, M. Latouche change le pansement : il applique une pommade, une pommade à 10 °/₀, titre excessif, et il en applique 200 grammes sur chaque enfant, c'est-à-dire 20 grammes de substance active : il constate ensuite des accidents d'intoxication ou des accidents réputés tels et il avait appliqué 20 grammes de topique et du topique incorporé à un corps gras, c'est-à-dire facilement absorbé par la peau !

Il ne pouvait en être autrement : chaque pansement a ses doses, son modus faciendi et eût-ce été de l'iodoforme, du salol, de l'acide phénique ou du sublimé, sur la valeur desquels nous sommes presque tous d'accord, il n'en eût pas été autrement, ce qui n'empêche pas d'appliquer des compresses d'eau phéniquée ou de sublimé dans de nombreux cas.

Un article inséré dans la *Gazette des hôpitaux*, en 1896, par le Dr Scypiorski de Longwy, signalait des accidents locaux, il est vrai, mais réels à la suite de l'application d'une pommade picriquée ; l'auteur terminait d'ailleurs en reconnaissant qu'il avait eu tort de ne pas appliquer le pansement d'après les indications si simples que j'avais données, et mettait en garde ses confrères, comme je l'ai fait moi-même, contre l'application de cette pommade picriquée qui présentait plusieurs défauts ; étant à la fois mal dosée et inactive, nuisible même dans une brûlure où les corps gras amènent un échec fatal.

Cette observation qui a fait tant de bruit ne prouve donc que deux choses : que la pommade picriquée concentrée est mauvaise et dangereuse, nouveauté déjà imprimée deux fois ; que chaque topique gras, comme par exemple l'onguent napolitain, a des doses thérapeutiques qu'il ne faut pas dépasser, vérité qui date des premiers temps de la thérapeutique. Que nous donne notre enquête auprès des confrères qui ont l'occasion d'employer l'acide picrique dans la grande industrie, car l'industrie a, elle aussi, été envahie par l'acide picrique : Dans les mines de Miérès en Asturies (Espagne), qui ne comptent pas moins de 4 000 ouvriers et où l'on applique journellement le pansement, dans celles de l'Escarpelle, qui occupent 9 000 ouvriers et où plus de 50 fois en dix-huit mois le Dr Dransart a eu des brûlés à panser ; dans les forges de l'Adour, où le Dr Darbouët soigne 1 500 ou-

vriers souvent blessés par le feu, on n'a pas relevé un seul cas d'intoxication : c'est encore le cas de la marine où, après enquête faite, le Dr Bonnafy a finalement inscrit l'acide picrique au rang des médicaments contenus dans le coffre des torpilleurs.

Le docteur Defontaine (du Creusot) écrit de son côté.

« Ayant l'occasion de traiter un grand nombre de brûlés, fournis par les usines du Creusot, j'ai fait usage de l'acide picrique dès que l'attention fut appelée sur lui par le Dr Thiéry et, pensant que l'action favorable qu'il avait sur les brûlures était due à son action antiseptique puissante, action prouvée par la conservation des pièces anatomiques dans l'acide picrique, j'en fis usage pour d'autres plaies, particulièrement pour les plaies infectées et certaines dermites analogues aux brûlures et les eczémas suintants, bien avant la publication faite à ce sujet par mon ami le Dr Gaucher. D'une façon générale je puis dire que l'acide picrique a eu sur les brûlures une action favorable *incontestablement supérieure aux traitements employés jusqu'à ce jour*. L'action de la solution alcoolique saturée est manifestement préférable à celle de la solution aqueuse et la douleur plus vive au moment de l'application est rapidement passée. En sorte que je donne maintenant la préférence à une solution d'acide picrique dans l'alcool à un titre peu élevé.

II

J'en arrive au second point de controverse : l'acide picrique provoque des douleurs tellement vives qu'il faut renoncer à son application. Ici les auteurs ne sont pas non plus d'accord, et tandis qu'avec un grand nombre d'observateurs et nous-même, M. Reynier a vu souvent l'acide picrique « soulager énormément les malades », MM. Berger, Lucas-Championnière, Hartmann ont observé, d'une façon presque constante je suppose, des douleurs intolérables ; d'autres, M. Félizet par exemple, et avec lui de nombreux collègues, pensent que ces douleurs sont l'apanage des enfants et que l'acide picrique doit être banni de la thérapeutique infantile ; M. Berger enfin va jusqu'à établir une distinction entre la sensibilité des malades d'hôpital et ceux de la ville !

Les opinions les plus contradictoires sont donc en présence et il est fort difficile de se faire une idée précise sur ce point.

Comme le fait justement remarquer M. Reynier, la douleur est un fait subjectif que le médecin peut avoir de la peine à apprécier : il a été frappé, et c'est une remarque que nous avons faite maintes fois, du soulagement ressenti par des médecins, des internes et des étudiants que certes on ne pouvait taxer d'indulgence à l'égard de l'acide picrique, l'opinion étant libre et entière surtout devant la douleur.

Que disent nos confrères de province ?

Certains d'entre eux ont observé ces douleurs : le docteur Darbouët les signale et dit que dans un cinquième des cas elles ont été assez vives ; mais elles sont fort inconstantes et je cite textuellement une note qu'il me remet et qu'il me dit également conforme aux idées de son collègue le Dr Moynac de Bayonne. Je rappelle qu'il s'agit de praticiens de grands centres industriels (1 500 ouvriers environ).

« Un fait d'abord apparaît bien évident : c'est que je ne vois presque plus de brûlures à ma consultation, pas plus du reste que mon collègue le Dr Moynac. Que deviennent ces brûlés ? Après un premier pansement fait par l'infirmier, ils reviennent tout simplement le troisième ou le quatrième jour pour faire renouveler le pansement par cet infirmier, et dans l'intervalle, *ne souffrant pas*, ils restent tranquillement chez eux... c'est donc que leur blessure ne les fait pas souffrir et que la grosse indication de la brûlure, c'est-à-dire la douleur, est désormais abolie : n'est-ce pas là le desideratum le plus urgent, pour le genre de blessure qui a de tout temps passé pour le plus douloureux ? »

L'opinion de Le Für, qui dans le service de M. de Saint-Germain a souvent eu l'occasion d'appliquer ce pansement, est aussi à retenir : elle lui est de tout point favorable, et son opinion est précieuse puisque, appliquant lui-même le pansement qu'il étudiait, il suivait lui-même toutes les phases de la brûlure et en notait la marche et les accidents. Je rappelle que les malades de M. Le Für étaient des enfants.

A l'étranger, Pease, avons-nous dit, déclare l'acide picrique un analgésique de réelle valeur.

En France, M. Rossignol, vétérinaire distingué qui est responsable des 2 000 chevaux d'une grande compagnie a noté d'une façon spéciale l'*analgésie produite par son application*.

Ici encore on me permettra de donner le résultat de mes observations. En ce qui concerne la douleur, j'ai vu presque constamment le pansement l'atténuer, la supprimer même la plupart du temps dans les heures ou les instants qui suivent : un médecin des hôpitaux et un agrégé en pourraient témoigner.

Parfois aussi, quand l'épiderme avait été arraché, j'ai vu la douleur s'accroître dès l'immersion pour cesser quelques minutes après et faire place à un bien-être réparateur. Dans un seul cas j'ai observé des douleurs intolérables et j'ai dû supprimer le pansement : un seul cas sur des milliers, cela est peu pour ébranler ma conviction.

D'une façon générale on peut classer les résultats en plusieurs catégories :

Ceux qui ne souffrent pas du pansement et chez qui ce pansement amène une sédation absolue de la douleur : ils constituent l'immense majorité.

Ceux chez qui le pansement provoque une douleur momentanée, de courte durée, bientôt suivie de la rémission totale des phénomènes douloureux : cette série contient encore des cas nombreux.

Ceux chez qui le pansement provoque des douleurs telles et tellement persistantes que le pansement doit être supprimé : je le répète, je n'en ai pas observé plus de deux ou trois cas ; mes confrères semblent en avoir observé plus souvent, et cependant si nous pouvions analyser les observations, nous ne manquerions pas d'y trouver quelque exagération. Il existe donc des cas où il y a réellement de la douleur, mais ils

sont peu nombreux et ce sont peut-être ceux, comme le fait justement remarquer M. Darbouët, où les surfaces sont complètement dépourvues d'épiderme, c'est-à-dire ceux où le pansement picriqué est le moins indiqué, bien qu'il puisse encore donner d'excellents résultats. Il faut cependant aussi retenir cette remarque, depuis longtemps publiée par le docteur Beauxis-Lagrave [1], que pour obtenir un bon résultat point n'est besoin d'une solution saturée que je n'ai indiquée que pour la commodité du dosage, puisqu'en fin de compte nous recherchons l'évaporation de l'eau qui concentre petit à petit la solution, et qu'avec des solutions plus faibles on obtient un résultat parfait avec un minimum et la plupart du temps l'absence complète des phénomènes douloureux.

Mais l'acide picrique est-il efficace dans le traitement des brûlures et dans le traitement d'autres affections de l'épiderme, vésication, plaies très superficielles, dermatites, etc. ?

Il serait facile de répondre à la question en exposant une nouvelle statistique dont les chiffres sont imposants : mais elle pourrait être taxée de partialité, et d'ailleurs nous ne saurions dire autre chose que ce que nous avons déjà publié, car nous n'avons rien à changer à nos conclusions. Il suffit d'ailleurs, et il est préférable, d'envisager le chemin parcouru par ce topique, de ne pas considérer les cas isolés, mais les publications de ceux qui ont de ce pansement une grande expérience ; nous voyons MM. Michaux, Reynier, Walther, Monod, Courtellemont, Beauxis-Lagrave, Le Für, Dakhyl, etc., être unanimes à reconnaître ses avantages.

Notre maître, le professeur Tillaux, les a maintes fois appréciés, non sans avoir été quelque peu incrédule au début, et déjà au début de cette étude nous avons cité les nombreux travaux que le traitement picriqué a inspirés.

Quelques chirurgiens se sont plaints de l'invasion de l'acide picrique dans leur service : c'est qu'apparemment leurs internes avaient été frappés de ces résultats, puisque jamais l'auteur n'a eu une seule fois l'occasion de l'appliquer en dehors des services dont il a été chargé.

Dans l'armée, l'acide picrique a été largement expérimenté ; sans doute, M. Cassedebat, dans un rapport analysé par M. Robert, ne lui est pas favorable, mais tout récemment encore nous apprenions que l'épiderme des chasseurs alpins s'en trouvait fort bien dans les marches d'épreuve où le frottement de la chaussure donne des lésions fort analogues à la brûlure et dont l'anatomie pathologique est la même, et nous pouvions lire un travail intéressant du Dr Bonnafy dans les *Archives de médecine navale*, où cet auteur, intéressé par les beaux résultats obtenus à Lariboisière chez M. Peyrot puis dans notre service, où il était venu chercher des renseignements complémentaires, concluait à l'admission de ce médicament dans l'armée et rédigeait des instructions dans ce sens.

(1) *Loc. cit.*

Il existe actuellement un faisceau de preuve incontestables dont nous trouvons encore un exemple, celui-ci des plus importants à prendre en considération, dans la chirurgie industrielle :

Le docteur Darbouët, médecin des forges de l'Adour, M. Defontaine, le si distingué chirurgien du Creusot, le docteur Baigue, chef de clinique à Besançon, le docteur Dransart qui soigne à l'Escarpelle près de 9 000 ouvriers, d'autres encore maintes fois cités au cours de ce travail, ont expérimenté l'acide picrique et s'en sont déclarés partisans ; une toute récente communication de ces chirurgiens et les instructions qu'ils ont rédigées et affichées dans leurs usines ne laissent aucun doute sur ce point. C'est le cas du docteur Darbouët, dont j'ai cité plus haut une note manuscrite : il fait justement remarquer que la simplicité du pansement, la rapidité de la guérison qui rendent les soins du chirurgien superflus si l'accident n'est pas d'une gravité particulière, expliquent l'absence de consultants ; et j'étonnerais peut-être bien en disant que, connaissant plus de vingt personnes qui se sont brûlées et ont appliqué l'acide picrique, je n'ai eu l'occasion de n'en soigner qu'une seule en dehors de l'hôpital, hormis un collègue des hôpitaux à qui j'ai déjà fait allusion au cours de ma communication.

En art vétérinaire, l'acide picrique a naturellement donné les mêmes résultats :

M. Rossignol, vétérinaire de la compagnie des Omnibus, nous a donné les résultats de sa pratique, tous favorables et consignés par nous dans la *Gazette des hôpitaux*.

MM. Deysine et Vairon, vétérinaires militaires, plus heureux que M. Cassedebat, ont su en tirer les applications les plus heureuses.

Enfin à l'étranger, M. Pease, déjà cité, a conclu dans le même sens.

Bien plus, Le Für a communiqué à Dakhyl trois observations qui montrent péremptoirement que les brûlures par l'acide sulfurique et le phosphore lui-même peuvent être traitées avec succès par l'acide picrique.

Je dois faire observer que je transcris ici les points importants de toutes ces observations recueillies sans parti pris non par moi directement, mais par mes élèves, et en toute liberté d'appréciation. On y voit la confirmation de l'absence de douleur à la suite du pansement picriqué : bien mieux, celui-ci a fait disparaître la douleur provoquée par d'autres pansements.

Il en ressort encore (outre l'efficacité du pansement picriqué indéniable pour quiconque s'est donné la peine de l'appliquer) l'effet déplorable produit par les topiques gras qui constamment éternisent la brûlure et empêchent la cicatrisation.

Conclusions. — 1° L'acide picrique, appliqué méthodiquement, *ne peut* en aucun cas produire d'intoxication générale : celle-ci est le résultat d'une faute de technique si tant est qu'elle ait été observée.

2° Le pansement *ne doit pas être douloureux*, ou la douleur qu'il provoque est passagère : en cas de douleur vive, abaisser le titre de la solution.

3° Le pansement picriqué, loin de produire des accidents locaux éruptifs, est au contraire *le pansement applicable aux éruptions médicamenteuses locales* (iodoforme, salol, sublimé, etc.).

4° Le pansement picriqué jouit dans la plupart des affections cutanées, et dans les brûlures en particulier, d'une *efficacité incontestable.*

LA FORCE MOTRICE DE DEMAIN

LES ACCUMULATEURS ÉLECTRIQUES A GAZ

Par **M. G. Hamelin**

Sous ce titre, M. Max de Nansouty a publié récemment dans la *Vie scientifique* [1] un instructif article sur les accumulateurs à gaz. La question du meilleur accumulateur d'électricité est un sujet bien digne d'attirer l'attention de tous les savants électriciens, et l'on ne saurait trop y insister pour piquer au vif leur émulation. Il est généralement bien aisé, en effet, d'accepter comme définitivement établies les théories que l'on a apprises dans les cours et les ouvrages spéciaux relatifs à une branche déterminée de la Science : aussi le moindre apport nouveau dans une branche de la Science semble révolutionner le monde scientifique. Souvent ce n'est qu'une idée préconçue contre ce qui change notre manière de raisonner ; il se produit alors une sorte de flottement dans les opinions, mais, finalement, les idées s'orientent dans la nouvelle voie qui leur est tracée.

Nous souhaitons qu'il en soit ainsi en ce qui concerne le problème définitivement posé de la recherche de l'accumulateur à gaz le plus parfait, c'est-à-dire de faibles dimensions, puissant, léger et par conséquent susceptible de rendre à la traction mécanique et à l'aviation des services dont ne sont pas capables les accumulateurs au plomb de tous systèmes en usage aujourd'hui. Or, les gaz sont une source puissante d'énergie ; à l'état liquide, ils n'occupent qu'un très faible volume : il n'est dès lors plus nécessaire d'avoir recours à de grands réservoirs, comme autrefois, pour avoir toujours à sa disposition d'importants volumes de gaz ; c'est ce résultat, auquel on est arrivé à grand'peine, vrai tour de force à l'honneur des physiciens qui ont réalisé cet immense progrès, qui permettra, sans nul doute, d'atteindre prochainement à la plus parfaite utilisation des propriétés des gaz qui sont, dès maintenant, presque à notre entière disposition.

Une objection pourrait être faite contre l'emploi des gaz liquéfiés : il semble en effet qu'il y ait quelque danger à les manier.

C'est là certes une objection sérieuse et qui mérite que l'on s'y arrête. Mais nous ne devons pas oublier que l'industrie de la métallurgie a réalisé, en même temps que l'industrie électrique, des progrès sérieux : il n'est pas malaisé de trouver le métal approprié pour servir de récipient à un gaz liquéfié sous une pression considérable. Nous citerons entre autres métaux l'aluminium préparé de la manière suivante : on porte ce métal à une très haute température, puis on l'amène brusquement dans un réservoir d'air froid où on l'agite violemment. On obtient ainsi un métal qu'on pourrait appeler de l'aluminium *trempé dans l'air*, capable de résister à des pressions extrêmement élevées. D'un autre côté, par suite d'une connaissance plus approfondie des gaz liquéfiés, lesquels ne sont étudiés que depuis bien peu de temps, on sera en mesure d'obtenir un degré de sécurité remarquable.

Il sera possible de charger des accumulateurs à gaz longtemps à l'avance, sans le secours de dynamos, ainsi qu'a pu le faire M. Pierre Germain, inspecteur des télégraphes, il y a déjà relativement longtemps, si l'on veut tenir compte de la marche rapide des progrès accomplis en électricité dans ces dernières années. Remarque fâcheuse, c'est la question si importante des accumulateurs qui est restée le plus en souffrance ; il est cependant fort utile de mettre en réserve l'énergie électrique produite si facilement aujourd'hui. Le siècle qui doit s'achever à la fin de l'année prochaine serait à citer comme exemple si, après avoir vu, à son début, Carlisle et Nicholson décomposer l'eau par la pile, il se terminait par la production de la force motrice au moyen des courants développés tout simplement, par exemple, dans la synthèse de l'eau.

M. Max de Nansouty a, dans un des derniers numéros de la *Vie scientifique*, déjà dit quelques mots de l'accumulateur à gaz imaginé par M. Pierre Germain. Nous avons pu, grâce à l'extrême bienveillance de ce savant inventeur, recueillir des détails plus complets sur cet appareil et il nous a semblé qu'il ne serait pas dénué d'intérêt pour tous ceux, et ils sont nombreux, qui désireraient contribuer à l'établissement définitif de l'accumulateur d'électricité idéal, de le leur faire connaître ; en tout cas, nous pouvons leur assurer que les résultats obtenus ont été assez sérieux pour encourager les recherches dans l'ordre d'idées qui nous occupe actuellement [1].

L'élément d'accumulateur de M. Germain comprend essentiellement : un récipient extérieur étanche, fermant hermétiquement ; un certain nombre de plaques positives et négatives ; ces plaques sont constituées par des tubes permettant la diffusion des gaz dans toute leur étendue. Entre deux de ces plaques existe un matelas de cellulose comprimée et imbibée de liquide actif. M. Germain a employé indifféremment le plomb, ou le charbon poreux conducteur, pour la construction de ses plaques d'accumulateur ; dans ses derniers essais, l'auteur a fait choix définitivement du charbon poreux. Dans ce cas, les électrodes sont des disques munis d'un orifice central où s'introduit, à frottement dur, le tube d'amenée du gaz. Pour monter un élément, on place dans le récipient étanche l'ensemble des plaques positives et négatives, rangées parallèlement et maintenues à des distances égales au moyen de règles à crans. On comprime ensuite très

(1) Voir la *Vie scientifique*, n°s 178 et 180, février et mars 1899.

(1) L'accumulateur à gaz de M. Pierre Germain a été breveté et expérimenté.

fortement la cellulose, à sec, entre les plaques, de façon qu'il n'existe aucun vide.

On réunit électriquement et tubulairement à l'aide de raccords métalliques l'ensemble de toutes les plaques positives d'une part et l'ensemble de toutes les plaques négatives d'autre part respectivement à des robinets et à des prises de courant; les deux pôles de l'élément sont alors constitués. Le récipient extérieur est pourvu d'un robinet permettant l'évacuation du trop-plein de liquide actif qui, en raison de la synthèse des gaz, arriverait à obstruer les tubes des plaques. On fait entrer dans l'appareil la quantité de liquide actif nécessaire pour imbiber dans toutes ses parties la cellulose; ce liquide actif est, dans la circonstance, de l'acide sulfurique étendu d'eau. L'appareil étant ainsi préparé, on fait arriver, sous des pressions égales, de l'oxygène par le robinet auquel sont reliées les plaques positives et de l'hydrogène par le robinet correspondant aux plaques négatives. Pour que la synthèse de l'eau puisse s'effectuer, il est bien entendu que le débit du robinet à hydrogène doit être deux fois plus rapide que celui du robinet à oxygène.

Dans ces conditions, le liquide actif est refoulé des pores des plaques où il avait pénétré ; c'est alors qu'on fait fonctionner le robinet purgeur dont nous avons parlé. L'oxygène et l'hydrogène restent donc immobilisés dans les pores des plaques positives et négatives ; c'est là le point essentiel du fonctionnement possible de l'accumulateur. Si maintenant nous fermons le circuit en réunissant les deux pôles par un conducteur d'une résistance au moins égale à celle de l'élément, un courant électrique intense et constant se manifeste à la suite de la synthèse des deux gaz. Les quantités de gaz qui disparaissent sont remplacées d'une façon continue et régulière par des quantités égales de gaz. M. Germain a constaté qu'en fermant les deux robinets d'arrivée des gaz, on supprimait toute action « en local » et par suite toute perte d'énergie au repos ; il a pu conserver, *pendant plusieurs mois*, des accumulateurs de son système, chargés aux gaz comme nous venons de le dire.

M. Germain a utilisé plusieurs *couples de gaz*, et a obtenu à peu de chose près les mêmes résultats ; entre autres couples, il s'est surtout servi des suivants : hydrogène et air, l'air remplaçant l'oxygène ; mélange d'hydrogène et d'acide carbonique d'une part et d'air de l'autre ; gaz d'éclairage et air. La force électromotrice d'un couple de plaques atteignait près de 1 volt ; ce nombre a été dépassé en augmentant les pressions, ce qui montre bien qu'à l'aide des gaz comprimés les résultats seraient bien supérieurs. Mais M. Germain ne disposait pas des moyens actuels et n'a pu obtenir en conséquence plus de 1,5 volt.

Ces faits, restés ignorés, n'ont pas attiré l'attention sur les résultats obtenus ; le brevet pris par M. Germain, quoique très important, a passé inaperçu : assurément les brevets ne jouissent pas de la publicité à laquelle ils auraient droit, et cela non seulement dans l'intérêt des inventeurs, mais surtout dans l'intérêt de tous ceux qui cherchent.

LE GRAPHITE DE BOHÊME

(*Journal of the Society of Arts*).

Depuis que les gisements de graphite ou plombagine du comté de Cumberland, de même que ceux de la Sibérie, sont, pour ainsi dire, épuisés, la principale source de ce minéral est la Bohême. Au sud de ce pays, près de Schwartzbach et de Murgan, on trouve, dans le gneiss, un graphite de grande pureté, souvent accompagné de chaux cristalline.

Dans le cas où le produit ne présente pas un degré de pureté suffisant, il est soumis à l'action de broyeurs, constamment traversés par un courant d'eau ; celle-ci laisse déposer le graphite à l'état de boue, et lorsque cette boue a atteint une épaisseur suffisante, elle est soumise, dans un filtre-presse, à une pression de 6 atmosphères. Le gâteau qui en résulte renferme plus de 20 % d'eau ; aussi est-il chauffé, pendant 24 heures, à une température de 90 à 100°.

Des 885 tonnes de graphite qui sont extraites chaque année en Bohême, les deux tiers sont exportés, mais ce n'est que dans ces dernières années que la production a acquis une réelle importance. La Bohême possède douze mines de graphite, mais trois seulement sont en pleine activité ; elles occupent 728 bras.

LES EMPLOIS DE LA PAPYRISTITE

(*Journal of the Society of Arts*).

Une nouvelle pierre artificielle a récemment fait son apparition sur le marché des matériaux de construction : la papyristite.

Parmi les substances qui entrent dans sa composition, il faut relever, comme la principale, la pâte de bois purifiée.

Ce nouveau produit — une papyrilithe perfectionnée — est un mauvais conducteur de la chaleur, du froid, des ondes sonores, et, quoique dur comme la pierre, il présente au pied une sensation agréable, comparable à celle du linoléum. Une accumulation de poussière n'est guère possible, la papyristite ne présentant aucun joint. Le poids en est beaucoup moindre que celui de la pierre et du ciment.

Les nombreux essais faits par l'inventeur, M. F. Gehre, ingénieur civil à Zurich, ont été couronnés d'un plein succès, et des architectes éminents sont d'avis que la papyristite constitue une excellente pierre de construction. Elle est dure comme le marbre, et indestructible, pour ainsi dire. Très élastique cependant, elle peut être coupée, sciée, percée ; elle est capable de recevoir toutes sortes de teintes, ce qui permet de lui communiquer l'aspect du marbre ou d'en faire une espèce de mosaïque. Les climats chauds, aussi bien que les climats froids, sont sans influence sur la papyristite, qui, en vertu de ses propriétés précieuses, est appelée à recevoir de nombreuses applications : écoles, salles publiques, terrasses, granges, salles de bain, etc.

LA FABRICATION DE LA BIÈRE
A HAMBOURG

(*Journal of the Society of Arts*).

Il existe, à Hambourg même et dans ses environs, quinze grandes brasseries, dont le capital est d'environ 25,000,000 de francs. Ces établissements produisent annuellement au-delà de 22,000,000 de gallons de bière, mais il est certain que cette quantité peut recevoir une augmentation de 8 ou de 9 millions de gallons. La plus grande partie de cette quantité est consommée à Hambourg même, et une quantité relativement faible est exportée dans les pays d'outre-mer ou à l'intérieur de l'Allemagne. La bière brassée en vue de l'exportation est plus forte que la bière consommée sur le lieu de production, et, le plus souvent, elle est pasteurisée, surtout lorsqu'il s'agit de bière destinée aux pays tropicaux. La bière fabriquée à Hambourg est généralement claire et de force moyenne, quoiqu'on y produise aussi une certaine quantité de porter et d'ale, imitations des bières anglaises. Toutes les brasseries hambourgeoises possèdent des machines du dernier type.

Il paraît que les exportations de bières allemandes subissent, depuis quelques années, un recul sensible. C'est ainsi que la valeur des exportations, par la voie de Hambourg, est tombée de 748,061 livres, en 1889, à 498,310 livres, en 1897. Cette diminution est due, en partie, à ce que la France importe des quantités de bières allemandes de plus en plus faibles, parce que ce pays a notablement agrandi et amélioré ses brasseries ; néanmoins, encore à l'heure actuelle, la France est le plus grand consommateur de bières allemandes.

Hambourg est le principal port d'exportation de bières allemandes et autrichiennes, de même que de bières anglaises, norvégiennes et danoises, mais en en moindre quantités.

L'AVENIR INDUSTRIEL
DES NOUVELLES-HÉBRIDES

(*Journal of the Society of Arts*).

Il est généralement admis que les Nouvelles-Hébrides sont sur le point de devenir une possession française. Ces îles ont été occupées par les Français, il y a une dizaine d'années environ, mais cette prise de possession n'a jamais reçu une sanction officielle. Tout le commerce de ce pays fécond, les importations aussi bien que les exportations, se trouve jusqu'à présent entre les mains d'un certain nombre de syndicats français et australiens. Le commerce est susceptible d'une énorme extension, car ce pays se prête admirablement à la culture du café, du cacao, de la vanille, du tabac, de la canne à sucre, du caoutchouc, et de tous les fruits tropicaux et semi-tropicaux. Les immigrants y reçoivent gratuitement, sauf à remplir certaines conditions, une certaine étendue de territoire. La surface des différentes îles formant les Nouvelles-Hébrides est de 3,625,957 acres ; l'île située le plus au sud est distante de 1,565 milles environ de Sydney, et se trouve à 230 milles seulement de Nouméa.

Le sol, formé par l'accumulation de débris végétaux de plusieurs siècles, est exceptionnellement fertile, la plupart du temps couvert d'une luxuriante végétation, qui se transforme, par endroits, en d'épaisses forêts, contenant de grandes variétés d'arbres, tels que le kaori, le banian et l'amyris balsamifera.

Des canards sauvages, des pigeons noirs, des perroquets, des colombes, et une foule d'autres oiseaux pullulent dans cet archipel.

L'année astronomique peut être divisée en deux saisons : pendant les cinq mois allant de novembre à mars inclusivement, il y fait très chaud, et les typhons n'y sont pas rares. Pendant les mois d'avril et d'octobre, la température est plus basse, et le reste de l'année, le climat est très agréable. La population indigène de tout l'archipel est estimée à environ 60,000 Canaques, hommes incultes et sauvages, mais qui se gardent bien d'attaquer un étranger, lorsqu'ils voient qu'il est armé ou capable de se défendre vigoureusement. La population étrangère est, du reste, très faible : il y a à peine deux cents planteurs européens, français et anglais surtout, et ce n'est que dans l'île de Vaté qu'on rencontre de véritables colonies européennes. A Port Villa, la colonie française compte 100 membres, y compris les femmes et les enfants ; à Undine Bay, on trouve une petite colonie anglaise. Cette dernière localité est également le siège d'une société française, possédant une plantation de café de 20,000 arbres, une plantation de bananiers, et de vastes champs de maïs et de tabac. Cette société possède aussi une importante exploitation à Port Havannah, dans l'île de Vaté, et des terrains de culture à Port Sandwich, dans l'île d'Api. A chaque immigrant possédant un capital de 4,000 fr., la société en question abandonne 25 hectares de terre. Il est certain que les Nouvelles-Hébrides sont capables d'un développement industriel considérable. Tous les fruits tropicaux y prospèrent admirablement ; les plantes légumineuses, les choux, les carottes, les courges, les asperges, peuvent y être cultivées sur une grande échelle ; seuls les choux-fleurs, les artichauts et les pommes de terre ne s'adaptent pas au sol. Le tabac est d'excellente qualité, et la plante peut être récoltée dès la seconde ou la troisième année. Le café des Nouvelles-Hébrides se rapproche de celui de la Calédonie ; les fèves sont plus petites, mais possédent un arome plus fin. Une plantation de café commence à produire dès la troisième année, mais ce n'est qu'après cinq ans qu'elle est en pleine production.

En 1895, on a exporté 100 tonnes de café ; en 1896, la quantité exportée s'est élevée à plus de 150 tonnes. Un grand nombre de planteurs produisent l'huile de copra à l'aide de noix de coco qu'ils achètent aux indigènes ; 8,000 noix environ sont à même de fournir une tonne d'huile. Enfin, la culture du bananier ne

présente aucune difficulté, et elle a pris une grande extension dans ces dernières années ; 10 à 12,000 régimes de bananes sont exportés, tous les mois, à Sydney, où ils sont facilement écoulés.

LA CULTURE

DE L'HERBE DE CITRONNELLE

A CEYLAN

(*Imperial Institute Journal*).

L'herbe de citronnelle est exclusivement cultivée dans la partie méridionale de Ceylan, surtout dans la région située entre le Ginganga, au nord-est, et le Wallaweganga, à l'est. A l'heure actuelle, la superficie des plantations est de 40,000 à 50,000 acres. L'herbe atteint 40 pouces de hauteur et croît seulement sur les flancs des coteaux. Les plants ne nécessitent pas beaucoup de soins, mais les récoltes doivent se faire régulièrement, en temps utile, de peur que les touffes ne deviennent trop denses et ne dépérissent en partie. Les récoltes ont généralement lieu à deux époques de l'année : la première, pendant les mois de juillet et août, la seconde en décembre et janvier. La première récolte est la plus rémunératrice, car c'est à ce moment que les ouvriers indigènes sont disponibles, et c'est à cette époque également que le rendement en huile essentielle est le plus grand. Pendant les mois de décembre et janvier, les plantations de riz doivent être mises en état, en vue de la mousson qui commence à souffler en avril et mai, de sorte que ces plantations ont besoin de toutes les forces disponibles.

L'huile est obtenue par distillation de l'herbe, sans addition d'eau, et la quantité distillée oscille entre 22 et 28 livres par acre, pour les récoltes d'été, et 7 à 14 livres, pour la récolte d'hiver. La qualité du produit dépend d'un grand nombre de facteurs : l'âge de l'herbe, les conditions atmosphériques, la situation de la plantation, etc. D'une manière générale, le rendement en huile devient de plus en plus faible, à mesure que la plante avance en âge, et, après quinze ans de culture, la vitalité de la plante semble être épuisée ; passé cet âge, il faut renouveler les plantes, si l'on veut obtenir de bons rendements.

Les distilleries sont établies au pied des coteaux, où il y a de l'eau froide en quantité suffisante. Le liquide distillé est conservé dans un local fermé à clef, depuis qu'il a été reconnu que les indigènes ne méritent pas la confiance qu'on avait primitivement mise en eux. Une charge d'herbe sèche demande, pour être distillée, environ six heures et le résidu épuisé, préalablement séché au soleil, est employé comme combustible, car la partie méridionale de l'île de Ceylan est, la plupart du temps, très pauvre en bois. Aussitôt que la saison des pluies commence, les distilleries doivent forcément chômer, par suite de l'impossibilité de dessécher l'herbe épuisée. Les frais d'exploitation sont minimes, et l'ouvrier coolie reçoit 3 fr. 50 par jour ; les femmes ne touchent que 18 centimes.

Le nombre des appareils à distiller qui sont en activité est évalué à 600, produisant annuellement environ 1,000,000 de livres d'essence.

Le chiffre d'exportation pendant 1897 a atteint 1,182,867 livres ; pendant les huit premiers mois de 1898, ce chiffre s'est élevé à 1,021,626 livres, contre 781,832 livres pour la même période en 1897.

La citronnelle est encore cultivée dans les Straits Settlements, près de Singapore, mais ces plantations sont insignifiantes par rapport à celles de l'île de Ceylan. A l'heure actuelle, mille acres environ sont en culture, et l'essence qui en provient est de très bonne qualité : le rendement en général est de plus de 90 pour cent.

BIBLIOGRAPHIE

Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et environs au XIXe siècle (enquête centennale), publiée par la Société industrielle de Mulhouse.

La Société industrielle de Mulhouse a entrepris la publication, au cours de l'année 1900, d'un ouvrage consacré à l'*Histoire de l'Industrie de Mulhouse au* XIXe *siècle.*

Ce travail comprendra environ 1 000 pages de texte, avec gravures, et un grand nombre de planches phototypiques, reproduisant des portraits d'hommes marquants, des vues d'usines et des documents intéressants, partiellement inédits. Le plan de l'ouvrage est exposé dans l'Avant-Propos qui lui est destiné et que nous reproduisons ci-dessous.

Le prix de souscription à l'ouvrage, cartonné, est fixé à 25 fr. = 20 marks ; un rabais de 20 % est accordé aux souscripteurs qui s'inscrivent pour 5 exemplaires ou plus à la fois. S'adresser au *Secrétariat de la Société industrielle de Mulhouse* (*Alsace*) [sans indication de nom].

La souscription sera close le 1er juillet 1899. Après cette date, l'ouvrage ne pourra plus être obtenu qu'en librairie, à un prix plus élevé, qui sera fixé après entente avec l'éditeur.

Avant-Propos. — Les bulletins de la Société industrielle de 1855 renferment un premier rapport de M. le Dr Penot sur les institutions de prévoyance fondées par les fabricants du Haut-Rhin en faveur de leurs ouvriers, et, en 1867, à l'occasion de la deuxième Exposition universelle de Paris, un second travail, beaucoup plus important encore, dans lequel M. le Dr Penot passe en revue toutes les institutions privées du Haut-Rhin ; en 1878, sous le titre de : *Enquête décennale sur les institutions d'initiative privée destinées à favoriser l'amélioration de l'état matériel et moral de la population dans la Haute-Alsace*, c'est tout un volume qui résume les documents recueillis alors par le Comité d'utilité publique, sous la direction du regretté M. Engel-Dollfus, son secrétaire, et que publia la Société industrielle.

En raison de ces précédents et de l'intérêt tout particulier que la Société industrielle a toujours atta-

ché à cet ordre de questions, le comité d'utilité publique n'a pas reculé, en 1889, devant la tâche d'une nouvelle enquête décennale, tâche bien lourde, car il fallait élargir encore le cadre de l'enquête de 1878, afin d'y faire entrer les nombreuses caisses de secours, d'épargne ou de prêts constituées sous l'impulsion du Gouvernement, les Corporations industrielles contre les accidents, la vieillesse et la maladie, etc., organisées par voie législative. On y ajouta aussi un chapitre sur les grands travaux d'intérêt général tels que chemins de fer, tramways, canaux, bassins de retenue d'eau, etc., etc.

Le comité d'utilité publique, fidèle à tous ses précédents et à la mission qu'il tient de la Société industrielle, se préparait à réunir les documents d'une nouvelle enquête décennale à publier en 1899 ou 1900, lorsque la Société a été saisie par l'un de ses membres, M. Ernest Meininger, d'une proposition tendant à publier, à l'occasion de l'avènement du xxe siècle, une enquête ou un travail résumant l'histoire industrielle de notre pays au xixe siècle, et particulièrement celle de la ville de Mulhouse. Acceptant les idées qui lui ont été suggérées par son honorable membre, la Société a chargé son Comité d'histoire, de statistique et de géographie de réunir les éléments d'un pareil travail. Le programme présenté par M. Meininger était très étendu : il visait une étude complète de la vie municipale, commerciale et industrielle de Mulhouse.

Le comité n'a pas cru devoir tout d'abord l'accepter dans toute son étendue ; il a voulu borner son enquête à l'industrie seule, en s'attachant surtout à mettre en relief les plus importantes et les plus développées des industries exploitées dans la région. Il s'est divisé dans ce but, après avoir fait appel au concours d'un grand nombre des membres compétents de la Société, en un certain nombre de sous-commissions ou groupes chargés chacun de l'étude d'une de ces industries. C'est de cette collaboration de tous les membres de bonne volonté de la Société industrielle qu'est sorti le travail qui voit le jour aujourd'hui.

Nous devons ajouter seulement que le comité a été amené, par les difficultés mêmes en face desquelles il s'est trouvé souvent, à étendre et à développer son programme primitif, et à se rapprocher de celui de M. Meininger. En se rendant compte de la peine qu'on a aujourd'hui à retracer avec exactitude, tout en évitant les détails superflus, une histoire remontant à un siècle et même au-delà, il s'est dit qu'il se devait à lui-même, à la Société industrielle et à la ville de Mulhouse de compléter son travail en y ajoutant quelques indications sur les grandes modifications survenues à Mulhouse même, en dehors de l'industrie, dans ses voies de communication, ses procédés d'éclairage et de chauffage, sur le développement de ses établissements scolaires, religieux et autres, bref sur toute sa vie municipale. Ces divers chapitres présentent un résumé forcément plus succinct que ceux destinés à l'industrie proprement dite, qui est toujours restée notre objectif principal.

Pour ceux ci, le programme général des groupes a été le suivant : former la liste de tous les établissements dépassant une certaine importance et ayant exploité l'industrie considérée, en indiquer les dates de fondation, les raisons sociales successives avec la liste de ses chefs et associés successifs et les dates correspondantes, dans la mesure du possible ; puis, passer en revue les modifications importantes intervenues dans l'outillage industriel, ses perfectionnements essentiels et successifs, indiquer les salaires payés aux ouvriers aux diverses époques et les modifications essentielles adoptées dans la construction des bâtiments industriels, leur éclairage, leur chauffage, etc., etc.

Ce programme a été suivi par tous les groupes plus ou moins complètement, avec plus ou moins de succès, suivant la facilité qu'ils ont eue à se procurer des documents complets, suivant aussi le hasard des circonstances qui permettaient quelquefois de retrouver quelques témoins des époques lointaines considérées, ou quelque document historique ancien relatant les transformations, les progrès, les crises et les incidents qui ont hâté ou retardé le développement de certaines branches d'industrie.

Le comité, en soumettant aujourd'hui son travail à l'appréciation du public, a la conscience d'avoir fait tout ce qui était en son pouvoir pour le rendre aussi complet et exact que possible sans rien oublier de réellement essentiel des phases successives qu'il a eu à développer et à décrire.

Puisse-t-on juger qu'il n'est pas resté trop au-dessous de sa tâche, et n'a pas trop démérité de la confiance qui lui a été accordée.

Le comité a décidé de ne pas limiter ses recherches industrielles à la ville de Mulhouse seule, mais de les étendre à ses environs immédiats, en y comprenant les vallées d'Altkirch, Masevaux, Thann, Wesserling, Guebwiller et Soultzmatt. C'est à regret qu'il a dû renoncer à les pousser jusqu'à Colmar, Sainte-Marie-aux-Mines et la vallée de Munster, beaucoup des établissements de ces régions ayant été, à leur origine, en quelque sorte des colonies de Mulhouse et fondés par des citoyens de cette ville. Mais cette extension de son programme lui a paru trop difficile à réaliser par lui, et il a dû se limiter à un rayon moins étendu, espérant qu'il se trouvera, prochainement peut-être, dans ces régions, quelques hommes de bonne volonté pour se charger de suppléer à la lacune forcée qu'il laisse dans l'histoire de notre département.

Le programme du travail que nous livrons aujourd'hui à l'impression comprend d'abord le résumé de l'activité du conseil municipal de Mulhouse, ou l'histoire municipale de la ville, condensée en 18 chapitres dont nous donnons ci-dessous les titres, puis les rapports des divers groupes constitués par le comité d'histoire, de statistique et de géographie, et qui sont :

1er groupe : Filature de coton.
2e » Filature de laine, de soie et d'autres matières textiles.
3e » Tissage (coton, laine, soie, etc., tissus élastiques).

4ᵉ groupe : Laine cardée et fabrication des draps; tannerie.
5ᵉ » Blanchiment, impression, teinture et apprêts.
6ᵉ » Papiers, papiers peints, lithographie, typographie, photographie.
7ᵉ » Produits chimiques, industrie des couleurs, épaississants, etc.
8ᵉ » Gravure sur rouleaux, dessins industriels.
9ᵉ » Constructions mécaniques.
10ᵉ » Industries du bâtiment et travail du bois.
11ᵉ » Autres industries : bières, grains et meunerie, pâtes alimentaires, liqueurs, margarine, fabrication du sucre, etc., industries disparues.
12ᵉ » Commerce, maisons de commerce et banques.
13ᵉ » Chauffage, éclairage, combustible.
14ᵉ » Voies de communication, diligences, chemins de fer, canaux, postes télégraphes, téléphones, etc.
15ᵉ » Traités de commerce, vente, exportation, importation, syndicats.
16ᵉ » Archives, renseignements sur les documents anciens, vues d'établissements.
17ᵉ » Institutions d'utilité publique, Société industrielle.

N. B. — Les 12ᵉ et 15ᵉ groupes ont été réunis en un seul.

Les divers chapitres de l'histoire municipale qui figurent en tête du présent volume sont :

I. — Histoire.
II. — Administration et Conseil municipal. Finances.
III. — Ecoles.
IV. — Cultes.
V. — Société industrielle.
VI. — Sous-préfecture et tribunaux.
VII. — Hôtel de ville.
VIII. — Régime des eaux.
IX. — Voierie, alignement.
X. — Nouveau Quartier.
XI. — Marchés.
XII. — Abattoirs.
XIII. — Hôpitaux.
XIV. — Cimetières.
XV. — Théâtres.
XVI. — Voies de transport et de communication.
XVII. — Casernes, garnison.
XVIII. — Divers.

Les progrès de l'Electrochimie appliquée et de l'industrie de l'acétylène en 1898, par le Dʳ Franz Peters. — Librairie Arnold Bergtrasser, à Stuttgart. — 1 vol. avec figures, prix 6 marks.

Les travaux de plus en plus nombreux relatifs à l'électrochimie appliquée, de même que les spécifications de brevets relatifs à cette industrie, et plus particulièrement à l'acétylène, sont difficilement accessibles à tous, en raison de leur nombre et de leur éparpillement dans les publications de toutes sortes. En admettant même que l'on soit en possession de tous ces ouvrages, il est difficile de les compulser avec fruit, et une recherche parfois de peu d'importance exige souvent un temps considérable.

Il était donc utile de rassembler toutes ces publications, de reproduire *in extenso* les plus importantes, de résumer celles d'un moindre intérêt et de mentionner tout au moins le titre de celles qui peuvent être consultées par simple curiosité.

Partout où la critique était possible, l'auteur n'y a pas manqué. C'est évidemment le cas lorsqu'il s'agit des innombrables brevets ayant quelque rapport avec l'industrie électrochimique et l'acétylène. Il s'agissait de classer toutes les revendications, de distinguer celles qui constituent de véritables nouveautés de celles qui s'intitulent « découvertes » sans en présenter la moindre apparence. A ce point de vue, tout est à jour dans l'ouvrage du Dʳ Peters, comme il convient à un véritable *Annuaire*.

L'ouvrage sera consulté avec autant de fruit par le savant que par l'industriel. Le chimiste en quête de nouveaux procédés ou de perfectionnements aura sous la main les éléments nécessaires à ses recherches et s'évitera beaucoup de peine en prenant connaissance des travaux antérieurs aux siens.

La division de l'ouvrage est la suivante :

A. Sources d'électricité. — I. *Eléments primaires.* II. — *Eléments secondaires.*

B. Electrochimie inorganique. — I. *Electrochimie générale.* — II. *Métalloïdes.* — III. *Carbures et acétylène.* — IV. *Alcalis et Chlore.* — V. *Métaux.*

C. Electrochimie organique.

D. Appareils.

E. Pyroélectrochimie.

F. Préparation électromagnétique des minerais.

G. Bibliographie.

Les enzymes et leurs applications, par le Dʳ Jean Effront, professeur à l'Université nouvelle, directeur de l'Institut des fermentations à Bruxelles, 1 vol. in-8° carré de 372 pages, cartonné à l'anglaise. Prix : 9 fr. — Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

L'étude des ferments chimiques possède le double avantage de présenter un grand intérêt scientifique et d'avoir en même temps de nombreuses applications industrielles.

Les phénomènes d'assimilation et de respiration qui se passent à l'intérieur de la cellule vivante sont en relation étroite avec les sécrétions diastasiques, dont l'étude s'impose, par conséquent, aussi bien aux physiologues qu'aux botanistes et qu'aux bactériologues.

La connaissance des réactions provoquées par les diastases est également de première importance pour les chimistes pour qui ces agents physiologiques peuvent devenir des réactifs d'une sensibilité exceptionnelle.

La science des ferments chimiques comprend aussi la connaissance de certaines toxines microbiennes qui, par leurs propriétés, se rapprochent singulièrement des diastases ordinaires. Aussi, faut-il, pour étudier ces poisons au point de vue de leur diffusion, de leur conservation et de leur destruction dans l'organisme, posséder des connaissances très exactes sur les enzymes.

Enfin, toute une classe de ferments solubles ont trouvé, dès à présent, des applications industrielles, et il est indiscutable que l'avenir en amènera beaucoup d'autres ; il y a, de ce fait, un intérêt de plus qui s'attache à l'étude des enzymes.

Le présent ouvrage, qui résume le cours que l'auteur a donné à l'Institut des Fermentations de l'Université nouvelle de Bruxelles, s'adresse à la fois aux personnes qui se livrent à des études purement scientifiques, et à celles qui s'occupent particulièrement des industries de fermentation. Aussi, tout en réservant une place prépondérante aux questions théoriques, l'auteur n'a pas négligé les conséquences pratiques.

Ce travail est divisé en deux parties :

Dans la première, qui constitue le présent volume, l'auteur s'occupe des enzymes des hydrates de carbone et des oxydases ainsi que de leurs applications industrielles. Dans la seconde partie, actuellement

en préparation, on étudiera les enzymes des matières protéiques et les toxines.

L'auteur a vérifié la plupart des données expérimentales que contient ce premier volume dans lequel le lecteur trouvera un certain nombre d'expériences, de modes de préparation, de méthodes d'analyse et de procédés techniques inédits.

Guide pratique de l'amateur électricien, par E. Reignart, 5e édition, librairie J. Michelet, 25, Quai des Grands-Augustins.

« Notre but, dit l'auteur, a été de guider l'amateur dans les premiers pas de sa carrière d'électricien en lui montrant les modes les plus simples de fabrication des appareils élémentaires. »

Dans cet ouvrage, on passe en revue d'abord les générateurs les plus simples de l'électricité : piles primaires et secondaires ; puis leur application : électrolyse, lumière, signaux, etc. Vient ensuite la description des appareils les plus intéressants et les plus utiles, que l'amateur pourra construire avec un très modeste outillage.

Le beurre et la margarine, par Albert Larbalétrier, professeur à l'Ecole d'Agriculture, Directeur du Laboratoire d'analyses agricoles des Basses-Alpes. — Petit in-8 avec 25 fig. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*) Broché 2 fr. 50 c. Cartonné. 3 fr. — Librairie Masson et Cie, Editeurs, boulevard Saint Germain, 120, à Paris.

Ce Volume, tout à fait d'actualité, diffère de tout ce qui a été publié précédemment sur ce sujet, en ce sens que les deux produits, beurre et margarine, sont étudiés comparativement, tant au point de vue de leur composition que de leur propriété, leur fabrication, altérations, commerce et législation.

Quoique résumant succinctement ces importantes questions, cet Aide-Mémoire est néanmoins très complet, il est intéressant, très documenté et rendra certainement de signalés services aux producteurs et aux consommateurs. Vingt-cinq figures originales ajoutent encore à l'intérêt du texte.

Comme tous les autres Ouvrages de M. Larbalétrier, celui-ci est très méthodique ; il est écrit dans un style simple, souvent même attrayant, qui en rend la lecture facile. Enfin, il est au courant des dernières découvertes faites sur la matière ; il revêt, de ce fait, un caractère d'actualité qui ne manquera pas de lui assurer tout le succès qu'il mérite.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

JUIN 1899

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE DU NUMÉRO DE MAI 1899 DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE DU NUMÉRO JUIN 1899 DU

MERCURE SCIENTIFIQUE



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LE PÉTROLE

DANS LA PROVINCE DE QUÉBEC

Par **M. J. Obalski**, ingénieur et inspecteur des mines.

Dans mes rapports annuels, j'ai souvent mentionné les dépôts d'huile dans le voisinage du Bassin de Gaspé, prospectés par la « Petroleum Oil Trust C° Limited, London », mais je n'ai guère eu la possibilité de donner des informations détaillées sur ces travaux, vu la méthode de cette Compagnie qui oblige tous ses employés à garder le secret sur toutes les opérations.

Pendant l'été de 1897, les journaux et la rumeur publique prétendirent que la Petroleum Oil Trust avait fait de nombreuses découvertes d'huile dans le voisinage du ruisseau Mississipi, situé sur le bloc 40, dans le canton Larocque. En voyant la Compagnie augmenter son territoire déjà vaste, et prendre des permis d'exploration dans le voisinage de ce puits, le public devint, naturellement, excité, de nombreux permis d'exploration furent pris dans la même région, et il en résulta quelques difficultés entre la P. O. T. et le département des Mines, la Compagnie prétendant ne pas avoir obtenu du Gouvernement tous les avantages auxquels elle s'attendait.

M. James Brodie, de Québec, et d'autres personnes, ayant acheté environ 2 000 acres sur le bloc 45, sur la rive sud de la rivière York, le gérant de la Compagnie prétendit avoir des droits sur ces terrains, et suspendit temporairement ses travaux, et la Compagnie décida de tenir secrets les développements faits sur le bloc 40, vu que le territoire en question se trouve dans le voisinage.

J'ai visité les travaux de la Compagnie et les puits en opération, ainsi que ceux prêts à être creusés, mais le gérant me dit que, pour les raisons exposées ci-dessus, il se voyait forcé de refuser de mettre à ma disposition les archives de la Compagnie qui m'auraient aidé à retracer la stratification et tout l'ouvrage fait jusqu'à cette date. Cependant, un tel rapport, avec les recherches faites comme je l'aurais voulu, au point de vue géologique, serait certainement de nature à aider au progrès de cette industrie, en encourageant d'autres Compagnies à venir prospecter, et aiderait ainsi à une exploration plus complète et à une meilleure connaissance stratigraphique du vaste territoire connu comme formation pétrolifère de Gaspé.

Néanmoins, d'après les données que j'ai, je suis en état de fournir les informations suivantes :

La partie intérieure de la Péninsule de Gaspé est formée géologiquement de la série de Gaspé composée de calcaires correspondant au silurien supérieur, recouverte de grès, de schistes et de conglomérats d'âge dévonien. On doit remarquer que le grès qui couvre le calcaire de Gaspé a une certaine similitude avec celui de la Pensylvanie, où les puits producteurs sont creusés dans une même grande formation de grès de plusieurs mille pieds d'épaisseur qui couvrent le calcaire cornifère. On constate que le calcaire affleure à plusieurs points, et l'on peut espérer y rencontrer l'huile à une petite profondeur au contact du calcaire et du grès, vu les indications de surface consistant en eau minérale, gaz et huile épaissie, constatées en environ 80 points différents dans le district exploré, c'est-à-dire sur une superficie mesurant 40 milles de long sur environ 15 milles de largeur, et dont il a déjà été parlé dans différents rapports, notamment ceux de la Commission Géologique de 1844.

Depuis cette époque, des sondages ont été pratiqués sur une petite échelle, d'abord près du rivage; les plus importants furent faits par la Gaspé Oil C° qui, en 1865, acheta une grande étendue de terrain de près de 30 000 acres. On creusa trois puits dans le voisinage de Sandy Beach, et un autre à Silver Brook, mais on dut les abandonner à une profondeur de 600 pieds, après avoir atteint de petites veines d'huile brune, vu l'insuffisance des appareils de sondage alors employés. Ce n'est qu'en 1889 qu'une Compagnie anglaise, la Petroleum Oil Trust C° Limited, London, England, fut organisée avec un capital de £436 000 pour travailler les 30 000 acres de l'ancienne Gaspé Oil C°, ainsi que 20 000 acres additionnels acquis plus tard; cette Compagnie est, à vrai dire, la seule qui ait travaillé sérieusement, à l'exception, toutefois, de la International Oil C°, qui creusa un puits d'environ 2 000 pieds de profondeur sur les sections A. B. du bloc 41, mais sans obtenir de résultats.

Depuis que la Petroleum Oil Trust a commencé ses opérations, elle a prospecté régulièrement, d'abord dans le voisinage de Sandy Beach, Haldimantown et Seal Cove, plus tard, dans Gaspé Bay South, ainsi que sur les deux rives de la rivière York, et la rive sud de la rivière Saint-Jean, et maintenant, elle pratique des sondages à environ 20 milles à l'Ouest du bassin de Gaspé, au Nord de la rivière York, endroit connu, dans la localité, sous le nom de Mississipi brook; par conséquent, une grande étendue de territoire a été travaillée.

Naturellement, la Compagnie a eu à faire face à de nombreuses difficultés techniques; elle a dû couper de bons chemins à travers le bois, et souvent les ponter pour le transport des lourdes charges; elle a aussi construit des ponts sur les petites rivières et des chalands sur les rivières York et Saint-Jean. En tout, il a été construit 75 milles de chemins. En outre, elle a dû couper et préparer le bois pour ériger les derrycks, bâtir les écuries, les maisons de pension pour les employés et des dépôts pour les outils et les matériaux.

Toutes les machines, comprenant les chaudières, les machines à vapeur, câbles, tuyaux, tubes, pompes, et les nombreux outils de sondage sont importés de Bradford (Pensylvanie), centre le plus important pour la fabrication de ce matériel, et qui alimente la plus grande partie des Etats-Unis. La Compagnie s'est procuré le matériel le plus perfectionné et le plus complet, et a employé des ouvriers expérimentés. Malgré l'absence de communications par

chemins de fer, et bien que la navigation soit fermée durant environ quatre mois par année, les sondages se sont continués nuit et jour, durant toute l'année.

La Compagnie a employé régulièrement environ 200 hommes, et un certain nombre d'ouvriers intelligents, de Gaspé, ont acquis de la pratique, et occupent maintenant des positions comme sondeurs, forgerons, réparant les outils, constructeurs de derrycks. Ces ouvriers sont devenus aussi habiles que leurs confrères américains, et la Compagnie les considère comme aussi familiers avec tous les travaux concernant les sondages, que les ouvriers spéciaux de Pensylvanie.

Je comprends que le but de la Compagnie est d'initier, aussi vite que possible, à ce genre de travail, les ouvriers canadiens de la région, afin d'être indépendante de la main d'œuvre spéciale étrangère, ce qui constituerait en même temps un grand avantage pour la population, vu que le salaire d'un sondeur monte jusqu'à 65 $ par mois, pension comprise. La coupe du bois de chauffage pour les chaudières constitue aussi une industrie pour les habitants, la Compagnie consommant annuellement quelques milliers de cordes.

Lors de ma visite dans la région, il y avait trente-trois puits terminés ou en opération, pourvus, selon les cas, d'appareils de sondage, ou de pompes. Quelques uns des puits ont été creusés à une grande profondeur, dont le plus profond atteint 3 600 pieds, mais on considère que la profondeur moyenne des puits devant être creusés à l'avenir, ne dépassera pas 2 000 pieds; ceci est basé sur les indications actuelles, car l'huile a été rencontrée, en plus ou moins grande quantité, dans tous les puits, à l'exception d'un ou deux; dans deux cas, l'huile a jailli naturellement, mais depuis, on a dû se servir de pompes. La dernière découverte importamte a été faite durant l'été de 1897, dans le puits n° 27. Comme on ne s'attendait pas à trouver l'huile à une aussi petite profondeur, on n'avait fait aucuns préparatifs, et avant de pouvoir contrôler le jaillissement, il s'en serait perdu environ 1 000 barils. Après avoir tubé le puits et l'avoir relié à un réservoir, il coula encore d'une façon intermittente pendant quelque temps, mais après cela, on y installa une pompe, et on construisit trois réservoirs en bois de 16 pieds de diamètre sur 12 pieds de hauteur, et on pompa journellement. On m'a assuré que ces trois réservoirs avaient été remplis.

Au commencement de juin 1898, pendant une période de sécheresse, un incendie se déclara, occasionné par les étincelles du foyer de la chaudière qui mirent le feu à la maison des machines. Le feu s'étendit au derryck, et avant qu'on pût l'éteindre, vu la nature combustible des objets environnants et un vent violent, toutes les constructions furent détruites, y compris les réservoirs. Quand je visitai cet endroit, environ deux semaines plus tard, on était à reconstruire les derrycks, et cinq autres puits avaient été commencés dans le voisinage. On employait alors environ quarante hommes, le puits 33 étant en opération. Je fus porté à croire que la Compagnie, vu la contestation au sujet du bloc 45 et les désagréments qui s'ensuivirent, avait dû diminuer considérablement ses opérations, et le gérant m'informa qu'elle ne reprendrait pas ses travaux sur une aussi grande échelle qu'auparavant, avant d'avoir pris des arrangements satisfaisants au sujet de ce terrain contesté.

La plupart des puits creusés ont été pompés, plus ou moins, apparemment dans le but de constater leur capacité, mais tant que la conduite de l'huile par tuyau jusqu'à la mer ne sera pas établie, il ne peut être question de la transporter en quantité par d'autres moyens à un prix rémunérateur, et, pour que la Compagnie soit justiciable d'établir cette ligne, le territoire doit être au préalable suffisamment prospecté, et on doit chercher à constater, autant que possible, les régions riches et la production probable de l'huile, de manière à ce que cette ligne, avec ses ramifications, soit faite avec avantage et aussi économiquement que possible.

D'après l'activité déployée et les travaux faits sur le bloc 40, où est situé le puits 27, l'érection d'un moulin à scie portatif, et la quantité du bois entassé comme combustible, la construction de grands réservoirs, on est porté à croire que la Compagnie est certaine de la production de cette partie de son territoire, et si tel est le cas, nous pouvons nous attendre à voir bientôt une ligne partant de cette section, avec des ramifications, se rendant aux sections déjà travaillées, près desquelles passerait la ligne principale allant au bassin de Gaspé, où la Compagnie possède des quais et des entrepôts.

Le pétrole obtenu dans la région de la rivière York est de l'huile jaunâtre, bien claire, ayant une bonne odeur de kérosine, mais pas de soufre; elle est certainement comparable aux meilleurs produits de Pensylvanie.

Depuis que les informations précédentes ont été obtenues, c'est-à-dire, depuis l'automne, je n'ai pas eu de nouvelles importantes de ce district, mais je vois par la *Gazette officielle* que la Compagnie P. O. T. demande au Gouvernement local des pouvoirs pour construire et mettre en opération une ligne de tuyaux pour conduire l'huile des puits aux quais du bassin de Gaspé.

Jusqu'à présent, les travaux faits, quoique couvrant une longue période et représentant des dépenses relativement considérables, ne sont que d'une nature préparatoire. Le pétrole existe bien dans la région, la qualité est supérieure, et il reste à prouver qu'il s'y trouve en quantités commerciales. Il est à souhaiter que les travaux de la P. O. T. arrivent à ce résultat, car alors le développement industriel de cette partie du pays serait extraordinaire, les effets s'étendraient bien au-delà de Gaspé et aideraient à ouvrir et à mettre en valeur cette grande péninsule, car il ne faut pas oublier que la même formation s'étend jusqu'à la ligne de l'Intercolonial, c'est-à-dire sur environ 150 milles et une largeur de 30 à 40 milles, couvrant un terrain relativement peu accidenté, d'accès facile, apte à la culture, et renfermant de bonnes quantités de bois.

LE PLATINE EN RUSSIE

(*Novoë Frêmia*).

Jusqu'à présent, l'Oural a été la principale source de platine pour le monde entier; 95 % de la production du monde en provenaient. Un petit groupe de mines, concentrées dans le district de Verkhotinsk, gouvernement de Perme, comprend soixante-dix mines isolées, dont quarante seulement sont en pleine activité, les trente autres étant, en partie inactives, en partie soumises à des recherches. Pendant 1897, la production de platine a atteint environ 6 tonnes, qui se répartissent de la manière suivante : mines du comte P. P. Schouvaloff, 1 tonne 396 livres; mines du comte Demidoff San Donato, 1 tonne 114 livres; mines de J. Bourdakoff et fils, 1 512 livres; mines de Kolly, 1 404 livres; mines des héritiers Andréieff, 1 188 livres; mines de Kœnigsberger, 1 008 livres; mines de P. A. Konukhoff, 792 livres; mines de dix-neuf petits propriétaires, 1 620. Deux de ces mines ont été cédées, en 1897, à des étrangers. Au commencement du mois de septembre 1898, d'autres mines encore ont été vendues à un syndicat de Paris, monté avec un capital de plusieurs millions de francs. Le prix de vente a été établi sur base de la productivité des mines. Il n'y a, à l'heure actuelle, dans l'Oural, que sept grandes exploitations de platine, dont cinq ont été vendues à des étrangers. C'est ainsi que la Russie a perdu les avantages de principal pourvoyeur de l'industrie du platine.

LE COMMERCE ALLEMAND
AVEC L'AFRIQUE MÉRIDIONALE

(*Chemist and Druggist*).

Le tableau ci-dessous indique l'importance acquise par l'exportation allemande, par la voie de Hambourg, de produits chimiques et pharmaceutiques vers les pays de l'Afrique méridionale, pendant 1897.

	Colonie du Cap et Natal		Transval	
Acide phénique	6 tonnes	5 075 francs	—	1 416 415 francs
Cyanure potassique	34 »	70 000 »	782 tonnes	13 150 »
Produits divers	88 »	166 600 »	14 »	5 125 »
Essences et extraits	25 »	51 650 »	3 »	—
Ether	7 »	9 475 »	—	908 950 »
Glycérine	—	—	645 »	18 525 »
Parfumerie	54 »	123 600 »	7 »	9 925 »
Mercure	—	—	2 »	—
Quinine et sels de quinine	284 livres	4 025 »	—	—
Acide salicylique	1 tonne	5 100 »	—	—
Acétate plombique	5 tonnes	2 550 »	—	—

L'Allemagne a importé, de ces pays, pendant la même époque, 40 tonnes de produits divers, représentant une valeur de 19400 francs, et des feuilles et fleurs médicinales pour 4 275 francs.

L'INDUSTRIE DU TARTRE EN ITALIE

(*Chamber of Commerce Journal*),

L'industrie du tartre, jadis très florissante dans la Calabre, a subi, dans ces derniers temps, un recul de plus en plus considérable, et, actuellement, elle est presque entièrement abandonnée. En 1878, il y avait, dans cette région, vingt-huit établissements produisant du bitartrate potassique; la ville de Reggio, seule, en possédait neuf; maintenant il n'y a guère que deux usines qui travaillent, et encore ne sont-elles pas sûres du lendemain. Et, cependant, elles parviennent à écouler facilement leurs produits, mais malheureusement les prix sont très bas.

LA PRODUCTION MINIÈRE
DE LA NOUVELLE-ZÉLANDE

(*New-Zealand Trade Review*).

Le Ministère des mines de la Nouvelle-Zélande vient de publier les données relatives à la production minière de ce pays, pendant les années 1896 et 1897.

	1897		1896	
	Quantité	Valeur	Quantité	Valeur
Or	251 645 onces	980 204 £	263 694 onces	1 041 428 £
Argent	183 892 »	20 872 »	94 307 »	10 589 »
Minerais d'antimoine	10 tonnes	157 »	21 tonnes	450 »
Minerais de manganèse	180 »	541 »	65 »	205 »
Minerais mixtes	1 561 »	5 852 »	37 »	1 335 »
Charbons	840 713 »	451 915 »	792 851 »	428 648 »
Gomme Kauri	6 641 »	398 010 »	7 126 »	431 323 »

SUR LA CONSERVATION DES FRUITS

(Chemical Trade Journal).

Des essais faits avec des fraises ont donné les résultats suivants : le fruit ne peut supporter une température de 36° ou une température supérieure ; il peut être conservé, pendant trois semaines au moins, à une température de 36°, il est indispensable de l'entourer d'ouate. Si cette dernière précaution n'est pas prise, le fruit, quoique bon, devient pâle et perd sa fraîcheur : il acquiert un aspect qui le rend peu propre à la vente. Pour obtenir de bons résultats, au point de vue de la conservation, il faut que les fruits, et tout particulièrement les fraises, soient cueillis avant leur complète maturité. Une condition essentielle à remplir est que le fruit soit complètement intact, de sorte que les cerises et autres fruits semblables, becquetés par les oiseaux, ne peuvent convenir.

LE COMMERCE DU CHILI
ET DE LA RÉPUBLIQUE ARGENTINE

(T. Worthington-Government Report).

Le tableau ci-dessous renseigne sur la valeur des marchandises importées au Chili, par les principaux pays industriels.

Au point de vue de la nature, les marchandises jetées sur le marché chilien se répartissent de la manière suivante :

Année	Angleterre Millions de dollars	Allemagne Millions de dollars	Etats-Unis Millions de dollars	France Millions de dollars
1887	20,4	11,6	3,2	5,5
1888	26,3	14,0	3,1	6,1
1889	27,9	14,8	3,8	6,5
1890	29,5	15,7	5,2	6,8
1891	27,8	12,1	4,1	4.9
1892	34.1	21,0	4,6	6.7
1893	30,8	17,0	4,5	4,1
1894	25,5	12,3	3,7	2,3
1895	32,0	17,3	4,5	1,6
1896	30,2	20,1	6,8	2,8

Alcalis. — L'importation de soude caustique anglaise (pour les besoins de la savonnerie) a considérablement augmenté, tandis que l'importation allemande de cet article a diminué. Il n'existe pas, dans le pays même, de fabrique de soude caustique.

Poudres. — La poudre de mine est fabriquée dans le pays; le commerce d'importation est très restreint et en décroissance continuelle.

Bières. — Ce commerce est essentiellement entre les mains d'indigènes. Les importations sont très petites ; celles de l'Allemagne ne représentent plus que la dixième partie de ce qu'elles étaient, il y a cinq ans encore.

Verreries. — La Belgique et l'Allemagne en sont les principaux fournisseurs, l'Angleterre en importe de moins en moins, ses prix étant trop élevés.

Bougies et chandelles. — Les produits communs sont fabriqués dans le pays, mais l'importation de bougies stéariques a subi une augmentation de 50 %, surtout en faveur de la Belgique. Les produits anglais sont trop bons et ne peuvent, vu leur prix relativement élevé, tenir le marché.

Ciment. — Les importations anglaises ont augmenté, l'Allemagne et la Belgique sont en diminution.

Cuir. — L'Angleterre importe une grande quantité de cuirs, l'importation des pays du continent européen est en diminution sensible. Le pays possède de grandes tanneries, dans lesquelles on travaille les peaux indigènes. Ce pays exporte une grande quantité de peaux, en Allemagne surtout; une grande partie de ces peaux sont destinées, par suite de leur épaisseur, aux marchés russes.

Huiles. — L'huile de lin vient principalement d'Angleterre. L'Allemagne et les États-Unis importent de grandes quantités d'huiles végétales.

Savon. — Ce produit est fabriqué, sur une plus grande échelle, dans le pays même ; cependant, les importations, anglaises surtout, sont assez considérables.

Sucre. — L'Allemagne importe de grandes quantités de sucre raffiné, le Pérou et l'Australie fournissent du sucre brut. Il est certain qu'à la faveur des nouveaux tarifs, l'industrie locale prendra un grand essor et diminuera le chiffre d'importations.

Les quantités de soude caustique et de sulfate cuivrique importées des différents pays producteurs, sont réunies dans le tableau ci-dessous.

Pays	Sulfate cuivrique	Soude caustique
Angleterre.	2 137 800 kilos	69 900 kilos
Allemagne.	388 126 »	41 442 »
France	44 060 »	Rien

Le tableau suivant rend compte de la valeur (en millions de dollars en or) des marchandises importées, dans la République Argentine, par les six principaux pays exportateurs, pendant chacune des dix dernières années.

Pays	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897
Royaume-Uni	44,0	56,8	57,8	28,3	35,8	32,5	35,6	39,5	44,7	36,4
Allemagne	13,3	15,5	12,3	6,2	10,7	11,0	10,7	11,2	13,9	11,1
Etats-Unis	9,9	16,8	9.3	3,4	7,4	9,6	10,1	6,7	11,2	10,1
France	23,0	30,2	19,9	7,9	10,4	12,1	10,2	9,1	12,0	11.0
Belgique	11,1	14,0	11,0	6,4	6,6	9,6	9,0	7,4	8.5	8.0
Italie	7,8	10,2	8,7	4,2	8,4	9,3	8,9	10,4	11,4	10,9
Autres pays	19.3	22.1	23.2	10.8	12,2	12,1	8,3	10,8	10,5	10,7
Total	128,4	165,6	142,2	67,2	91,5	96,2	92,8	95,1	112,2	98,2

LA CULTURE DU RIZ EN RUSSIE

(*Journal of the Society of Arts*).

Jusqu'en 1886, le riz a été presque inconnu dans les départements centraux de la Russie, car ce produit, importé surtout des Indes, est frappé de droits d'entrée élevés, de sorte que les classes aisées seules pouvaient en faire usage. Les Russes ont commencé, vers cette époque, à cultiver le riz. La première usine à vapeur pour décortiquer le riz a été inaugurée à Bakou, en 1888, et elle a produit, pendant la première année déjà, 100,000 pouds (1,612 tonnes). A partir de cette époque, la culture du riz s'est développée de plus en plus, et, à l'heure actuelle, cinq usines à vapeur sont en pleine activité, avec une production annuelle de 3,000,000 de pouds (48387 tonnes). Une nouvelle usine est en voie de construction, et elle sera pourvue des machines les plus perfectionnées. Les paysans de tout ce vaste empire font une large consommation de riz indigène, dont les qualités ne diffèrent guère de celles du produit importé. Les déchets sont utilisés, les grains avariés sont employés à la fabrication de l'amidon, la farine sert à faire un aliment pour les porcs.

Le produit fini est vendu en balles et constitue les quatre variétés suivantes : *reshta*, à petit grain rond ; *alabau*, à gros grain rond ; *campa*, à grain mince et court ; *sedra*, à grain long et mince. C'est cette dernière variété qui est considérée comme la meilleure. Pendant les dernières années, l'exportation annuelle du riz, de Bakou, a atteint 3,000,000 de pouds, représentant une valeur de 4,500,000 roubles (11,250,000 francs). Les principaux marchés sont Varsovie, Lodz, la région de la Vistule, Saint-Pétersbourg, Riga, Moscou, Kieff, Kharkoff, Astrakan, Nijni-Novgorod, Savatoff, Tsaritsine et Samara.

L'INDUSTRIE DU SAVON

DANS LA NOUVELLE-ZÉLANDE

(*New-Zealand Trade Review*).

Un établissement industriel nouveau vient d'être inauguré dans le voisinage de Wellington. C'est une savonnerie pourvue d'un matériel mécanique perfectionné, et destinée à produire principalement des savons de luxe.

La fabrication de bougies et de savons est une des premières industries transplantées dans la Nouvelle-Zélande, ce qui est tout naturel, vu l'énorme quantité de suif de bonne qualité que permettent de produire les immenses troupeaux de moutons de ce pays. Depuis longtemps déjà, la Nouvelle-Zélande n'importe que de minimes quantités de savons ordinaires ; en 1897, les importations ont à peine atteint 700 kilogrammes. Mais, d'un autre côté, l'exportation de ce produit, vers Fidji et les îles du Pacifique notamment, très active jadis, diminue de plus en plus. Tandis qu'en 1892, les exportations étaient de 304 800 livres, représentant une valeur de 115 000 fr., elles ne sont plus, en 1897, que de 114526 kilogrammes et 50 950 francs. L'importation de savons de luxe, par contre, augmente d'année en année, comme on peut le voir, pour les quatre dernières années, dans le tableau ci-dessous :

Année	Quantité (livres)	Valeur £
1894	415 642	8 980
1895	452 181	10 473
1896	591 530	14 452
1897	725 476	18 404

LA FABRICATION

D'ENGRAIS ARTIFICIELS EN AMERIQUE

(*Chamber of Commerce Journal*).

Depuis 1890, la fabrication d'engrais artificiels a pris, dans les États Unis, une grande extension. Les États de la Caroline du Sud et de la Floride possèdent de nombreux gisements de phosphates, et c'est là que l'industrie en question est la plus florissante. Pendant l'année 1896, les ventes ont atteint 1 894 917 tonnes, représentant 37,68 millions de dollars. Tout fabricant est tenu de se soumettre au contrôle chimique de laboratoires de l'État, qui donnent aux analyses, par eux effectuées, la plus grande publicité.

LA CULTURE DE PINDARES

OU PISTACHES A LA JAMAIQUE

(*Jounal of the Jamaica Agriculture Society*).

La pindare ou pistache (Arachis hypingaca) est abondamment consommée à la Jamaïque, mais ce produit est, la plupart du temps, un article d'importation, et sa culture, dans le pays même, n'a pas encore atteint cette importance que le sol, le climat et les conditions générales si favorables de cette île avaient permis de prévoir. A l'heure actuelle, ces fruits constituent un article de luxe, plutôt qu'un véritable aliment. L'huile qu'elles contiennent se prête très bien à remplacer l'huile d'olive et l'huile de coton. Le résidu de l'expression de cette huile a une valeur considérable comme aliment économique.

Ces graines soumises à l'action d'une petite presse hydraulique fournissent :

Huile de première qualité	31,5 %
Huile de seconde qualité	5,0 »
Tourteau en farine	54,8 »
Pertes, etc.	8,7 »

L'analyse de la farine a donné les résultats suivants :

Eau	9,72 %
Huile	5,68 »
Amidon et hydrates de carbone	36,08 »
Matières protéiques	40,05 »
Matières azotées non protéiques	1,07 »
Cellulose	3,86 »
Matières minérales	3,54 »

Les matières minérales sont principalement composées de potasse et d'acide phosphorique. Il est évident que la farine de pindare constitue un engrais très précieux, et, comme tel, elle a atteint une valeur de 125 francs la tonne.

Comme les légumineuses, la plante présente des nodules, capables de fixer l'azote atmosphérique, et peut ainsi enrichir un sol pauvre ou épuisé.

LA PRODUCTION DE MINERAIS DE MANGANÈSE

(Board of Trade Journal).

Les États-Unis ont produit, pendant 1897, 11 109 tonnes de minerais de manganèse, représentant une valeur de 19 890 livres anglaises, contre 10 088 tonnes et 18 900 livres en 1896.

Sept États ont contribué à la production de 1896, soit : l'Arkansas, la Californie, la Géorgie, la Caroline du Nord, la Pensylvanie, la Virginie et la Virginie occidentale. En 1897, la Caroline du Nord et la Virginie occidentale n'ont eu à enregistrer aucune production de manganèse, tandis que le Michigan et le Teunessee ont produit de petites quantités. Depuis 1880, les États-Unis on produit 280 375 tonnes, dans lesquelles la Virginie intervient pour 163 980 tonnes, la Géorgie pour 50 845 tonnes et l'Arkansas pour 46 068.

Les principales mines du monde et la production sont réunies dans le tableau suivant :

Année	Pays	Tonnes produites
1890	Grèce	404 837
1897	Caucase	231 868
1897	Espagne	90 000
1896	Allemagne	44 350
1896	Prusse	42 935
1896	France	30 797
1896	Belgique	23 265
1895	Japon	16 052
1895	Indes	15 816
1897	Brésil	12 083
1895	Chili	10 748
1895	Autriche	4 283
1896	Italie	1 860
1896	Portugal	1 470
1897	Angleterre	599
1896	Queensland	300
1895	Australie méridionale	48

LE SOUFRE AU JAPON

(Engineering and Mining Journal).

Presque tout le soufre du Japon provient de dépôts volcaniques, et les quantités qu'on en extrait vont graduellement en diminuant.

En 1897, les exportations ont atteint 6 723 tonnes, dont 4 523 ont été prises par les États-Unis. La consommation locale est évaluée à 2 500 tonnes, principalement employée pour la fabrication d'acide sulfurique.

COMBUSTION SPONTANEE DU CUIR

(Imperial Institute Journal).

Pendant ces dernières années, le commerce du cuir a été fortement éprouvé par des incendies violents et fréquents, dont, dans beaucoup de cas, on n'a pu déterminer la cause réelle. A ce sujet, le professeur Eitner a récemment publié un travail dans lequel il dit, entre autres choses : « Comme il n'est pas certain que des incendies peuvent éclater par suite de la combustion spontanée du cuir, les personnes intéressées dans l'industrie des cuirs ne prennent aucune précaution à ce point de vue spécial. La plupart du temps, le feu, éclatant dans une tannerie, prend naissance dans les ateliers de corroyage et surtout dans les ateliers de bourrellerie. A la fin de l'année dernière j'ai eu l'occasion d'observer comment un incendie peut éclater dans un atelier de bourrellerie. Un certain nombre de pièces de laine, imprégnées d'huile de poisson, ont été déposées, par hasard, tout près d'un tuyau de vapeur. Tout à coup, ces pièces de laine ont commencé à dégager une odeur forte, en même temps qu'elles devenaient de plus en plus brunes. Bientôt, par suite de la forte chaleur développée et de l'oxydation de l'huile, le tout était en flammes. Un processus analogue a lieu dans les ateliers de bourrellerie, et il est évident aussi, que le cuir imprégné d'huile de poisson peut, dans des conditions analogues, prendre spontanément feu. Les autres matières grasses utilisées dans les ateliers de bourrellerie, telles que le suif, les huiles minérales, les huiles de résines sont relativement moins dangereuses ».

L'INDUSTRIE SUCRIÈRE ALLEMANDE EN 1897-98.

(Board of Trade Journal).

Pendant la campagne 1897-98, quatre cents deux fabriques de sucre ont été en pleine activité, de même que cinquante raffineries et six établissements travaillant les mélasses. La production totale s'est élevée à 1 844 400 tonnes, contre 1 821 223 tonnes, pendant la campagne 1896 97. Les quatre cents deux fabriques ont consommé 13 697 892 de tonnes de betteraves, contre 13 721 601, pendant la campagne précédente. Pour cultiver cette quantité de betteraves, 437 174 hectares ont été ensemencés. La récolte annuelle d'un hectare a été, en moyenne, de 31,3 tonnes, contre 32,2 en 1896-97. Mais cette légère perte a été largement compensée par une richesse saccharine plus grande. Les raffineries ont eu également à enregistrer une forte augmentation dans leur production ; pour les établissements à mélasses, l'augmentation a été relativement faible.

Les exportations de sucre classe A ont été de 478 941 tonnes, contre 760 657 en 1896-97 ; cette diminution est principalement due à l'exportation restreinte aux États-Unis. Les exportations de sucre classe B ont atteint 478 812 tonnes, contre 405 114 ;

pour le sucre classe C, les chiffres ont été de 25 116 tonnes, contre 21 191. Le commerce de ces deux dernières classes a été surtout actif avec l'Angleterre, le Japon et les Indes anglaises.

La consommation locale a augmenté de 0,66 kil. par habitant.

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de chimie organique, par MM. Berthelot, membre de l'Institut, membre de l'Académie de Médecine, Professeur au Collège de France et E. Jungfleisch membre de l'Académie de Médecine, Professeur à l'École de Pharmacie et au Conservatoire national des Arts et Métiers. — Quatrième édition avec de nombreuses figures, revue et considérablement augmentée. *Tome premier* : Un fort volume grand in-8°, texte très serré, avec figure, 20 fr. Le second et dernier volume, qui coûtera également 20 francs, est à l'impression.

Librairie veuve Ch. Dunod, Éditeur, Paris, 49, quai des Grands-Augustins, 49, Paris.

Cet ouvrage, parvenu à la quatrième édition, représente une méthode consacrée par un long enseignement à l'École de Pharmacie et au Collège de France. La marche qui est suivie est fondée sur le développement progressif de la synthèse et sur la classification par fonctions chimiques. Cette marche, inaugurée en 1860 par M. Berthelot, a été graduellement adoptée par tout le monde en France et à l'étranger : elle est aujourd'hui suivie, avec des variantes de détail qui n'en modifient pas l'esprit général, dans tous les Traités et Manuels publiés chaque jour. Les auteurs du présent ouvrage ont pris soin, dans ses éditions successives, de le maintenir constamment au courant des transformations rapides et continues de la science. C'est ainsi qu'ils ont adopté dans la présente édition la *notation atomique* avec ses avantages et ses inconvénients, cette notation étant aujourd'hui à peu près universellement employée. Pour éviter toute complication à cet égard et faciliter le travail des élèves, ils ont donné aux formules des développements suffisants, tout en leur conservant une forme aussi simple et compréhensible que possible.

On trouvera dans le premier volume ces notions élémentaires de mécanique chimique et de thermochimie, sans lesquelles la chimie tendrait à se réduire à un empirisme aveugle ; les conceptions théoriques nouvellement introduites dans la science, telles que la stéréochimie et les interprétations diverses de l'isomérie ; les découvertes récentes sur les sucres et hydrates de carbone, sur la série camphénique, si importante pour la chimie végétale, sur les acétones et quinones complexes, etc. L'exposition de ces résultats était nécessaire pour la connaissance des matières organiques de plus en plus nombreuses qu'utilise l'industrie, ainsi que celle des produits nouveaux chaque jour introduits en pharmacie ; elle a exigé un long travail des auteurs et accru le premier volume de 200 pages ; étant donnée la forme serrée du texte présentement adopté, la quantité des matières contenues dans cette première partie de l'ouvrage a été ainsi presque doublée par rapport à la troisième édition.

Le second volume suivra. Ses modifications et ses développements n'ont pas une moindre importance ; elles l'accroîtront semblablement.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE PREMIER VOLUME

troles américains ; — Carbures éthyléniques ; — I. Propylènes ; — *a*. Propylène proprement dit ; *b*. Triméthylène ; — II. Butylènes ; III. Amylènes ; — *a*. Amylènes divers ; *b*. Amylène ordinaire ; — IV. Carbures éthyléniques divers ; V. Paraffines ; — Carbures acétyléniques ; — I. Propines ; II. Butines ; III. Pentines ; IV. Carbures acétyléniques divers ; — Carbures triéthyléniques ; Carbures diacétyléniques ; Sur l'éclairage au moyen des composés organiques ; Sur l'analyse des gaz hydrocarbonés.

Chapitre VI. — *Série benzénique* : Des carbures pyrogénés en général ; Carbures benzéniques ; Benzine ; — I. Action de la chaleur et des éléments ; II. Action des éléments halogènes ; III. Action de l'acide nitrique ; IV. Action de l'acide sulfurique ; V. Action des acides divers ; — Toluène ; — I. Action du chlore ; II. Action de l'acide nitrique ; III. Action de l'acide sulfurique ; — Carbures méthylbenzéniques ; Autres carbures homologues de la benzine ; Carbures hydrobenzéniques ; — I. Carbures dihydrobenzéniques ; II. Carbures tétrahydrobenzéniques ; III. Carbures hexahydrobenzéniques ; — Carbures benzéniques divers.

Chapitre VII. — *Série polyacétylénique* : Série polyacétylénique ; Styrolène ; Naphtaline ; Acénaphtène ; Anthracène ; Phénanthrène ; Fluorène ; Diphényldiacétylène ; Carbures pyrogénés divers.

Chapitre VIII. — *Série camphénique* : Série camphénique ; Premier groupe : Carbures dimères ; Deuxième groupe : Carbures trimères ; Troisième groupe : Carbures tétramères ; Quatrième groupe : Carbures polymères plus élevés ; — A. Carbures camphéniques proprement dits ; — Térébenthènes ; Térébenthène gauche ; — I. Action des éléments ; II. Action de l'acide sulfurique ; III. Action des hydracides ; IV. Action des acides divers ; V. Hydrates ; — Térébenthène droit et thérébenthène inactif ; Camphènes ; Fenchènes ; B. Carbures terpiléniques ; — Terpilènes ; — I. Terpilène droit ; II. Terpilène gauche ; III. Terpilène inactif ; — Sylvestrène ; Terpinolène ; — C. Carbures relativement saturés ; — Phellandrènes ; Terpinène ; — D. Carbures camphéniques divers ; — Caoutchouc et gutta-percha.

LIVRE III. — *Alcools*.

Chapitre I. — *Alcools en général* : Des alcools et des éthers ; Classification des alcools ; Alcools primaires ; — I. Leurs ordres rangés par atomicité ; II. Familles des alcools primaires monoatomiques ; — Alcools secondaires ; Alcools tertiaires ; Ordre adopté.

Chapitre II. — *Alcool ordinaire ou alcool éthylique* : Historique ; Synthèse ; Formation par analyse ; Fermentation alcoolique ; Distillation des liqueurs alcooliques ; Préparation de l'alcool anhydre ; Propriétés physiques ; Alcoométrie ; Action de la chaleur ; Action de l'hydrogène ; Action de l'oxygène ; — I. Action de l'oxygène libre ; II. Fermentation acétique ; III. Action des corps oxydants ; — Action des corps halogènes ; Action des métaux alcalins et des alcalis ; Dérivés éthérés de l'alcool.

Chapitre III. — *Formation et propriétés générales des éthers composés de l'alcool éthylique* : Combinaisons de l'alcool éthylique avec les divers acides ; Formation des éthers composés ; — I. Action directe d'un acide libre sur l'alcool libre ; II. Action des acides naissants sur l'alcool libre ; III. Action entre les acides et l'alcool naissants ; — Décomposition des éthers composés par l'eau et les alcalis ; — I. Action de l'eau sur les éthers composés ; II. Action des alcalis hydratés sur les éthers composés ; III. Action des alcalis anhydres sur les éthers composés ; IV. Action oxydante des alcalis sur les éthers composés ; — Action de l'ammoniaque sur les éthers composés ; Action des acides sur les éthers composés ; Action des corps simples sur les éthers composés ; Propriétés physiques des éthers composés.

Chapitre IV. — *Ethers composés de l'alcool éthylique* : A. Ethers des acides minéraux ; éther éthylchlorhydrique ; éther éthylbromhydrique ; éther éthyliodhydrique ; éthers éthylsulfhydriques ; — I. Acide éthylsulfhydrique ; II. Ether éthylsulfhydrique neutre ; — Isomères de l'éther éthylcyanhydrique ; Ether éthylnitrique ; Ether éthylnitreux ; Ethers éthylsulfuriques ; — I. Acide éthylsulfurique ; II. Ether éthylsulfurique neutre ; — Ethers éthylsulfureux ; Ethers éthylphosphoriques ; Ether éthylborique neutre ; Ether éthylsilicique ; — B. Ethers des acides organiques ; Ether éthylformique ; Ether éthylacétique ; Ethers éthylbutyriques ; Ether éthylstéarique et analogues ; Ether éthylbenzoïque ; Ether éthylcyanique ; Ethers éthyloxaliques ; Ether éthylsuccinique neutre ; Ethers éthylcarboniques ; Ether éthyltartrique neutre.

Chapitre V. — *Ethers formés par l'union de deux molécules alcooliques* : Théorie générale ; Ether ordinaire ou oxyde d'éthyle ; — I. Production de l'éther ; II. Propriétés de l'éther ; III. Réactions de l'éther.

Chapitre VI. — *Alcools monoatomiques divers* : Ethérification des alcools de différentes classes ; — A. Alcools saturés d'hydrogène ; — Alcool méthylique ; — I. Ethers méthyliques formés par les acides minéraux ; II. Ethers méthyliques formés par les acides organiques ; III. Ethers oxydes ; — Alcools propyliques ; — I. Alcool propylique primaire ; II. Alcool propylique secondaire ; — Alcools butyliques ; Alcools amyliques ; — I. Alcool amylique inactif ; II. Alcool amylique gauche ; — Alcools hexyliques et heptyliques ; Alcools octyliques ; Alcool éthalique ; Alcool cérylique ; Alcool mélissique. — B. Alcools $C^nH^{2n}O$; Alcool vinylique ; Alcool allylique ; Citronellol ; alcool mentholique ; — C. Alcools $C^nH^{2n-2}O$; Alcool propargylique ; Diallylcarbinol ; Géraniol ; Linalols ; Alcools campholiques ; — I. Alcool campholique droit ; II. Alcool campholique gauche ; III. Alcool campholique inactif ; — Isobornéols ; Isocamphénols ; Fenchols ; Terpilénols ; — D. Alcools $C^nH^{2n-4}O$; — E. Alcools $C^nH^{2n-6}O$; — Alcool benzylique ; — F. Alcools cinnaméniques $C^nH^{2n-8}O$; Alcool cinnamylique ; — Alcool cholestérique ; — G. Alcools $C^nH^{2n-14}O$; Diphénylcarbinol ; — H. Alcools $C^nH^{2n-16}O$; Hydro-anthranol ; — I. Alcools $C^nH^{2n-18}O$; Anthranol ; — J. Alcools $C^nH^{2n-22}O$; Triphénylcarbinol ; Tolyldiphénylcarbinol.

Chapitre VII. — *Alcools polyatomiques en général* : Définition ; Fonctions mixtes ; Classification.

Chapitre VIII. — *Alcools diatomiques* : Méthodes de formation et propriétés générales ; Glycol éthylénique ; — I. Ethers composés à acides minéraux ; II. Ethers composés à acides organiques ; III. Ethers-oxydes ; — Glycols propyléniques ; Glycols butyléniques ; Glycols hexyléniques ; Glycols à poids moléculaires élevés ; Quinite ; Terpine ; Glycol camphénylique et isomères ; Glycols aromatiques.

Chapitre IX. — *Alcools triatomiques* : Alcools triatomiques en général ; Glycérine ; Action des réactifs sur la glycérine ; Combinaison de la glycérine avec les acides ; Formation des éthers composés de la glycérine ; Décomposition des éthers composés de la glycérine ; — A. Ethers des acides minéraux ; — Ethers chlorhydriques de la glycérine ; — I. Monochlorhydrines ; II. Dichlorhydrines ; III. Trichlorhydrine ; — Ethers bromhydriques de la glycérine ; Ether trinitrique de la glycérine ; Ethers sulfuriques et phosphoriques de la glycérine ; — B.

volvuline ; Daphnine ; Digitalines ; Esculine ; Franguline ; Gaulthérine ; Hespéridine ; Iridine ; Phlorizine ; Quercitrine ; Quinovines ; Salicine ; Strophantines ; — B. Glucosides azotés ; — Amygdaline ; Acide myronique ; Glycyrrhizine ; Solanine ; Glucosides divers.

Chapitre XI. — *Aldéhydes-phénols* : Aldéhydes-phénols en général ; Aldéhydes phénols-oxybenzoïques ; — I. Aldéhyde orthoxybenzoïque ; II. Aldéhyde méta-oxybenzoïque ; III. Aldéhyde para-oxybenzoïque ; Aldéhydes-phénols oxytoluiques ; Aldéhyde-phénol protocatéchique ; — I. Vanilline ; II. Isovanilline ; III. Aldéhyde diméthylprotocatéchique ; IV. Aldéhyde méthylèneprotocatéchique ; — Aldéhydes-phénols dioxybenzoïques divers ; Aldéhydes-phénols trioxybenzoïques ; Phénols-acétones en général ; Acétylphénols ; Benzoïlphénols ; Oxyanthraquinones ; Dioxyanthraquinones ; — I. Alizarine ; II. Isomères de l'alizarine ; — Homologues des dioxyantraquinones ; Trioxyanthraquinones ; — I. Purpurine ; II. Isomères de la purpurine ; — Homologues des trioxyanthraquinones ; Tétraoxyanthraquinones ; Hexaoxyanthraquinones.

L'éclairage à incandescence par le gaz et les liquides gazéifiés, par P. Truchot, ingénieur-chimiste, 1 volume in-8° carré, de 250 pages, avec 70 figures, cartonné à l'anglaise, prix : 5 francs. — Georges Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

Rien n'avait été écrit jusqu'à ce jour relativement aux progrès réalisés durant ces dernières années par l'éclairage à incandescence. L'ouvrage de M. P. Truchot comble cette lacune en abordant la question au double point de vue théorique et pratique. Il était essentiel, en effet, de ne pas séparer l'interprétation des phénomènes de leurs applications, surtout lorsqu'il s'agit de faits récents qui, dans l'espèce, sont les industries nées de l'exploitation des terres rares. La vive concurrence suscitée par l'apparition des procédés d'éclairage intensifs : Electricité, manchons à base d'oxydes rares, acétylène, place cet ouvrage au premier rang des actualités de la Science appliquée. — L'industriel, le technicien et, en général,

tous ceux dont les travaux apportent une contribution nouvelle aux perfectionnements de l'éclairage moderne, trouveront dans ce livre les documents les plus précieux.

Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par Charles Girard, directeur du laboratoire municipal de Paris, et Lucien Cuniasse, chimiste expert de la ville de Paris. 1 vol. in-8°, avec figures dans le texte et tableaux, reliure souple, prix : 7 francs. — Masson et Cie, éditeurs.

Ce nouveau manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux forme un recueil dans lequel les nombreux procédés analytiques qui intéressent les produits alcooliques se trouvent condensés sous une forme brève et exacte, dans le but d'éviter les recherches au chimiste praticien. Parmi les appareils et les méthodes de dosages décrits, un grand nombre ont été créés par les auteurs ou leurs devanciers au laboratoire municipal de Paris, les autres ont été vérifiés ou pratiquement essayés comparativement aux procédés des auteurs et aux méthodes anciennement connues.

Au début du livre, les auteurs divulguent les secrets de la dégustation ; ils passent ensuite en revue les différentes méthodes et les appareils proposés pour le dosage direct de l'alcool. La méthode de distillation est décrite avec soin, en indiquant les précautions à prendre afin d'éviter les causes d'erreurs et d'unifier les résultats obtenus. De nombreuses tables, très complètes, accompagnent les différents

chapitres. Les méthodes d'analyse des spiritueux sont exposées de façon à pouvoir être mises en œuvre pratiquement, et presque sans raisonnement ; ces méthodes, ainsi que celle qui a été proposée, il y a quelques années, par M. Ch. Girard et ses collaborateurs, sont données avec les dernières modifications qui ont pu leur être apportées. Des tables et des courbes inédites, rigoureusement exactes, accompagnent les méthodes afin de simplifier les calculs et d'éviter l'application des formules. Un chapitre important est réservé à l'analyse des alcools dénaturés et des méthylènes, et les meilleures méthodes y sont décrites d'après les modes opératoires usités dans les laboratoires officiels. Les circulaires récentes de l'administration des contributions indirectes qui réglementent les transactions de ces alcools sont re-

produites en appendice. Enfin, des tableaux représentant les résultats de l'analyse d'un grand nombre d'échantillons de spiritueux terminent cet ouvrage, et forment des documents nouveaux utiles à consulter.

Ce livre s'adresse aux *chimistes* appelés à effectuer des analyses d'alcools ou de spiritueux, aux *laboratoires municipaux*, aux *stations agronomiques*, aux *laboratoires industriels*, etc., etc. Il sera d'une grande utilité aux *industriels* et aux *commerçants* qui produisent ou emploient l'alcool.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILEET 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

RECHERCHE DU CARAMEL

DANS

LES SPIRITUEUX ET LES VINAIGRES

Par **C. A. Crampton** et **F. D. Simons.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 355).

Ayant eu fréquemment l'occasion de déterminer si des échantillons de spiritueux avaient été additionnés de matière colorante artificielle, ou s'ils devaient leur couleur à un long séjour dans des fûts en bois, l'un de nous a recherché depuis longtemps une méthode permettant de déceler nettement la présence de caramel dans ce genre de liquides.

Les principales méthodes indiquées dans les traités d'analyse sont :

1° L'action réductrice du caramel sur la liqueur de Fehling ;

2° La précipitation de la matière colorante par la paraldéhyde.

Aucune de ces méthodes ne nous a donné de bons résultats.

Les spiritueux extraient, du bois de chêne, certaines substances qui ont sur la liqueur de Fehling une action réductrice presque égale à celles du caramel. Quant au procédé à la paraldéhyde, connu sous le nom d'essai d'Amthor [1], on lui accorde généralement une plus grande valeur, et Smith [2] l'a signalé tout spécialement dans un récent article sur l'analyse des vinaigres. Cette méthode ne nous a cependant pas fourni de meilleurs résultats que la précédente. Lorsque le caramel se trouve en grande quantité, on peut l'obtenir sous forme de précipité, qu'il est facile d'identifier par son action sur la phénylhydrazine ; mais s'il se trouve en petite quantité, comme, par exemple, dans les spiritueux colorés artificiellement, le précipité est imperceptible.

En cherchant une méthode plus convenable, notre attention a été attirée par l'action de la terre à foulon sur les matières colorantes. Geisler [3] a récemment indiqué l'action de cette substance sur les couleurs azoïques employées pour colorer le beurre et l'oléo-margarine.

En ajoutant cette terre à des échantillons de spiritueux colorés à la manière ordinaire par le contact avec le bois des fûts, nous avons trouvé que cette coloration était à peine modifiée. Au contraire, en traitant par une égale quantité de cette terre des spiritueux colorés artificiellement au moyen de caramel, le liquide se décolorait en grande partie. En d'autres termes, la terre à foulon semble avoir une affinité beaucoup plus grande pour la matière colorante artificielle que pour la matière colorante naturelle. Au moyen du colorimètre de Lovibond, on peut évaluer la différence de teinte du liquide avant et après traitement. Par ce moyen, on a pu observer que la terre à foulon absorbait au moins deux fois plus de couleur du spiritueux coloré artificiellement, que du même spiritueux coloré naturellement.

Nous avons appliqué cette méthode à l'examen de tous les échantillons naturels et artificiels que nous avions à notre disposition, et la règle s'est trouvée confirmée.

Une série de 40 échantillons de spiritueux, connus comme étant colorés naturellement, a donné les chiffres suivants :

	Proportion de la couleur absorbée p. 100
Maximum	54,1
Minimum	40,0
Moyenne	44,7

Une autre série de 18 échantillons de spiritueux colorés artificiellement a donné :

	Proportion de la couleur absorbée p. 100
Maximum	25,0
Minimum	8,3
Moyenne	14,6

Comme on le voit, la marge est assez grande pour reconnaître si un échantillon est coloré artificiellement. Le pourcentage moyen de couleur absorbée des échantillons fraudés est environ trois fois plus grand que le pourcentage moyen retiré des échantillons naturels. De plus, le maximum et le minimum des deux séries diffèrent de 15 unités.

Il faut rappeler que tous les échantillons colorés artificiellement possèdent, en outre de la couleur ajoutée, une légère coloration naturelle provenant du bois, et que cette coloration varie suivant les échantillons. S'il n'en était pas ainsi, on observerait un écart beaucoup plus grand entre les résultats obtenus avant et après traitement.

Nous avons soumis à cet essai un échantillon d'un spiritueux parfaitement incolore, que nous avions coloré au caramel. Il a perdu 70 °/₀ de sa couleur.

L'essai, bien entendu, doit être strictement comparatif, c'est-à-dire qu'on doit employer dans chaque cas la même quantité de matière absorbante et maintenir le contact pendant le même temps et à la même température.

La méthode suivie dans nos expériences était la suivante :

On ajoute 25 grammes de terre à foulon à 50 centimètres cubes du spiritueux, le mélange est placé dans un verre de Bohême que l'on recouvre et que l'on abandonne pendant une demi-heure à la température du laboratoire, puis on filtre. En examinant le liquide au colorimètre avant et après traitement, on a le pourcentage de couleur absorbée.

Bien entendu, il faut employer la même terre à foulon dans tous les essais. Jusqu'ici, nous n'avons pu examiner que deux échantillons de cette substance, et nous avons remarqué qu'ils différaient dans leur pouvoir absorbant vis-à-vis du caramel. On sait même que certaines terres à foulon sont totalement dépourvues de pouvoir absorbant vis-à-vis des matières colorantes.

(1) Kœnig : *Nahrungs-und Genussmittel*, II, 1026.
(2) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XX, p. 3.
(3) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XX, 110.

Nous avons également essayé notre méthode sur deux échantillons de vinaigre de cidre, absolument purs et exempts de toute matière colorante artificielle. L'expérience a montré que la terre à foulon n'affectait que d'une manière insensible la teinte de ces deux liquides. On a alors ajouté à ces échantillons une certaine quantité de caramel et on les a traités par la terre à foulon. Les liquides se sont décolorés, ou, du moins, ont repris leur teinte primitive.

Ces essais montrent que la méthode est applicable au vinaigre, mais nous devons ajouter que les applications que nous en avons faites dans ce but sont encore peu nombreuses.

Le pouvoir décolorant de la terre à foulon est un sujet fort intéressant, qui ne semble pas avoir été étudié jusqu'ici d'une façon complète. Ce pouvoir absorbant est-il dû à une action physique ou chimique ? Y a-t-il quelque rapport entre la composition de la terre à foulon (qui, d'ailleurs, paraît être uniforme) et son effet sur les diverses matières colorantes ? Telles sont les questions qui mériteraient d'être étudiées. Si elles ont déjà fait l'objet de travaux, il reste certain que ces travaux n'ont pas été publiés. Et cependant, la terre à foulon a reçu, depuis quelques années, d'importantes applications dans le raffinage des huiles végétales et minérales. Nous croyons même que la filtration ou tout au moins le traitement par la terre à foulon a complètement remplacé toutes les autres méthodes de décoloration dans l'industrie de l'huile de coton.

Les résultats que nous avons indiqués, et qui montrent son affinité pour le caramel, laissent supposer que la terre à foulon trouverait également son emploi dans la clarification des jus sucrés.

CARACTÉRISATION CHIMIQUE
DES FIBRES VÉGÉTALES

Par M. **Edm. Jandrier.**

Ce procédé est basé sur la propriété que possède la cellulose de se transformer sous l'action de l'acide sulfurique en hydrates de carbone possédant une fonction aldéhydique facilement caractérisable par les réactions colorées qu'elle donne avec les phénols.

Si on a, par exemple, à rechercher le coton dans un morceau d'étoffe de laine, après un lavage soigneux de l'échantillon, on le traitera par l'acide sulfurique à 20° B^{e} et on chauffera 1/2 heure au bain-marie ; la solution imparfaite est alors diluée et on y recherche la présence des hydrates de carbone de la façon suivante :

Dans un tube à essai on introduit environ 0,01 gr. d'un phénol quelconque, par exemple de résorcine, on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes de la solution précédente, puis de l'acide sulfurique parfaitement exempt de produits nitreux, en ayant soin de le faire couler le long des parois du tube pour éviter le mélange ; la chaleur dégagée est généralement suffisante pour développer une coloration et elle peut être favorisée par un léger chauffage au B. M. Si le produit du traitement d'une quantité d'étoffe contenant 1 gr. de coton est étendu à un litre, on obtiendra du jaune orange avec la résorcine, du violet avec l'α-naphtol, la morphine et la codéïne, du vert avec l'acide gallique, du brun avec l'hydroquinone et le pyrogallol, du rose avec le thymol et le menthol, etc., etc.

L'extrême sensibilité de ces réactions permet de caractériser des traces de coton, même dans les étoffes teintes et il est rarement nécessaire de faire usage de noir pour décolorer la solution sucrée.

En comparant les teintes obtenues avec celles fournies par des solutions provenant du traitement identique d'un poids connu de coton, on arrive à déterminer assez exactement la quantité de coton contenu dans l'étoffe traitée. Il ne faut pas oublier que la température a une grande influence sur l'intensité de la coloration et qu'il faut toujours établir les comparaisons à des températures aussi voisines que possible.

Ainsi que nous l'avons tout dernièrement indiqué, l'oxycellulose donne aussi avec les phénols et l'acide sulfurique des réactions colorées et elle pourrait également être employée dans la recherche des fibres végétales, mais son obtention en présence de laine n'est pas très facile et il vaut beaucoup mieux opérer la transformation de la cellulose en hydrates de carbone, comme nous l'avons indiqué ci-dessus.



LA CULTURE DU SUCRE DE CANNE
DANS LES ILES SANDWICH

(*Chemical Trade Journal*).

Pendant l'année 1897, l'industrie du sucre de canne des différentes îles a été très prospère et toutes les plantations ont distribué de forts dividendes. Ce succès financier est dû, en grande partie, au traité de réciprocité avec les Etats-Unis, mais il est certain qu'il est dû également aux mesures intelligentes adoptées par les plantations, ainsi qu'à l'introduction de méthodes perfectionnées de culture et de fabrication. Il y a quelques années, les planteurs de canne se sont groupés en une association, ont établi un laboratoire de recherches et une station expérimentale, et les bienfaits de ces institutions ne se sont pas fait attendre. Le directeur de l'association visite régulièrement les différentes plantations et recommande tel ou tel engrais, après que les chimistes de l'association ont soigneusement analysé le sol. Les fabricants d'engrais sont tenus de garantir la qualité de leurs produits, et, après livraison de la marchandise, les chimistes de l'association l'analysent, aux frais des fournisseurs, qui alors seulement sont payés par l'acheteur.

De cette manière, on est parvenu à enrayer les fraudes et à diminuer la vente de produits mauvais, au grand avantage des planteurs. La station expérimentale s'occupe essentiellement de l'étude de différentes variétés de cannes, de la valeur fertilisante

des engrais mis en vente, et d'autres questions intéressant la culture de la canne.

Les conditions atmosphériques si favorables de l'année 1896, ainsi que les plantations exceptionnellement étendues, pendant cette même année, ont fait que la récolte de 1896-97 a été plus forte que jamais, soit 251 126 tonnes. Il est probable que la récolte de 1897-98 sera moins favorable, par suite de l'extrême sécheresse durant l'année dernière.

Le nombre de plantations est, à l'heure actuelle, de 56, dont la production, pendant 1897, a été la suivante :

Au-delà de 15 000 tonnes. . .	1 plantation
De 10 000 à 12 000 » . .	5 plantations
» 8 000 à 10 000 » . . .	6 »
» 6 000 à 8 000 » . . .	7 »
» 4 000 à 6 000 » . .	4 »
» 2 000 à 4 000 » . .	11 »
» 1 000 à 2 000 » . .	15 »
Au-dessous de 1 000 » . .	7 »

De ces cinquante-six plantations, quarante-quatre possèdent des fabriques de sucre complètement équipées.

LA POUDRE DE GUERRE AU BRÉSIL

(U. S. Consular Reports).

Il existe une fabrique de poudre à Cachocira, petite ville de près de 5 000 habitants, située à proximité de Bahira. Elle produit annuellement 4 000 barils de 25 livres, la valeur de chaque baril étant de 30 à 40 milreis. Mais comme la valeur d'un milreis varie d'un jour à l'autre, il est difficile de connaître le prix exact de la poudre ; à l'heure actuelle, un milreis équivaut à 14,2 cents des États-Unis.

La fabrique en question produit principalement la poudre de chasse ordinaire et une petite quantité seulement de poudre de qualité supérieure. Une grande partie de cette poudre est utilisée à la préparation de feux d'artifice. Aucune restriction n'est apportée à la fabrication de ce produit, et, de même, l'importation de poudres étrangères n'est point prohibée.

Le gouvernement se contente de faire déposer la poudre d'importation, aussitôt son arrivée, dans des magasins spéciaux, situés à une certaine distance de la ville ; les importateurs ont, naturellement, à payer tous les frais de camionnage, de surveillance, de magasinage, etc.

Ce magasin est sous la surveillance spéciale d'un fonctionnaire gouvernemental, et lorsque l'importateur désire vendre une certaine quantité de poudre, il doit s'adresser au chef de la police, qui donne ordre au surveillant de délivrer la quantité spécifiée dans la demande. D'un autre côté, il existe un certain nombre de boutiques, où la poudre est vendue clandestinement, à un prix assez élevé et sous le nom de « farinha prata » c'est-à-dire farine noire.



LA VALEUR NUTRITIVE
ET LES EMPLOIS DU MAIS

(Imperial Institute Journal).

Le maïs constitue, avec le coton, la principale richesse agricole des États-Unis. Ce produit n'y est pas seulement employé à l'alimentation, mais aussi, et sur une grande échelle, à la fabrication de l'alcool. On a constaté que les tiges qui, il y a quelques années encore, étaient considérées comme une matière dépourvue de toute valeur, possèdent des propriétés nutritives réelles, ce qui permet d'en faire un excellent aliment pour le bétail. D'un autre côté, la moëlle de ce végétal reçoit de nombreuses applications dans la préparation de la pyroxyline, du coton poudre, et d'autres matières explosives puissantes.

Le maïs américain a la composition moyenne suivante :

Poids de 100 grains	38 grammes
Humidité	10,75 %
Matières protéïques	10,00 »
Huile	4,25 »
Cellulose.	1,75 »
Cendres	1,50 »
Hydrates de carbone	71,75 »

La composition moyenne des tiges est la suivante :

Humidité	9,80 %
Matières protéïques	4,31 »
Matières solubles dans l'éther (huiles, etc.).	2,37 »
Cellulose.	28,29 »
Cendres	4,50 »
Hydrates de carbone	40,33 »

Les tiges de maïs sont, actuellement, très employées à l'alimentation du bétail, et, dans bien des régions, elles ont relégué à l'arrière plan le trèfle et le foin.

La plus grande partie de l'amidon employé aux États-Unis est fabriqué au moyen de maïs ; les pommes de terre et le manioc ne sont que peut utilisés à ce point de vue. Le maïs fournit environ 60 à 65 % d'amidon. En vue de l'extraction de cette matière, les grains de maïs sont ramollis dans l'eau chaude, et ensuite réduits en une fine pâte. Celle-ci est soumise à l'action d'agitateurs spéciaux, puis recouverte d'une fine toile, et l'amidon est mis en liberté au moyen d'un courant d'eau qui traverse l'appareil. Lorsque l'eau a épuisé son action, on laisse déposer l'amidon, on soutire l'eau surnageante et on dessèche la pâte déposée.

La fabrication de glucose, à l'aide d'amidon de maïs, a déjà acquis, aux États-Unis, un développement considérable : 40 000 000 de bushels de maïs sont employés annuellement par cette industrie. Le produit obtenu est lancé dans le commerce sous le nom de sucre de raisin et de glucose.

Dans le premier cas, il constitue une masse solide, utilisée dans la fabrication de la bière, comme succédané du malt. Dans le second cas, c'est une masse sirupeuse, incolore, employée à la préparation de sirops de table, et à l'adultération des mélasses et du miel.

Dans la préparation du glucose et de l'amidon, les

germes du maïs, contenant une grande quantité d'huile, sont soumis à l'extraction. L'huile extraite a une importance économique considérable, le résidu de l'expression possédant une valeur nutritive remarquable, au point de vue de l'alimentation du bétail.

L'huile de maïs épurée est un liquide jaune d'ambre, transparent, elle ne rancit pas et possède une saveur agréable. Les qualités supérieures sont employées dans l'économie domestique; elles reçoivent aussi de nombreuses applications comme matières lubrifiantes et comme matières éclairantes. Les qualités inférieures sont utilisées par l'industrie des savons.

Le maïs est également le point de départ d'une sorte de tohisky, que l'on appelle « Bourbon », pour le distinguer du tohisky de seigle.

Le mode opératoire est le même que celui qui est suivi dans la fabrication du tohisky proprement dit. L'amidon est transformé en sucre fermentescible, la masse est soumise, après fermentation, à la distillation.

L'industrie de l'alcool consomme annuellement près de 15 000 000 de bushels de maïs.

Les résidus de la fabrication, du glucose et de l'alcool constituent des aliments pour le bétail d'une grande valeur nutritive.

L'INDUSTRIE TEXTILE
DANS L'AMÉRIQUE ESPAGNOLE

(*Journal of the Society of Arts*).

Le Mexique possédait, en 1896, 98 cotonneries et 23 laineries, et ces établissements, matériel mécanique et bâtiments, représentaient une valeur de 54,000,000 de francs environ. Ils ont occupé 21,963 ouvriers et 370 570 broches. La production annuelle est représentée par : 3,890,300 pièces de coton blanc, ordinaire; 2,077,825 pièces de toile, de mousseline, etc ; 188,500 couvertures et 322,975 tapis fins et grossiers. Orizaba possède une grande fabrique de jute.

Les matières textiles, importées au Mexique, pendant cette même année, se répartissent de la manière suivante, au point de vue de la valeur : Grande Bretagne 10,350,000 francs, l'Allemagne 3,550,000 francs, la France 5,025,000 francs, la Belgique 50,000 francs, et les Etats-Unis 2,051,000 francs.

Les Etats-Unis de Colombie possèdent, à Cauca, une fabrique qui produit des tissus en coton et en laine ordinaire. A Cundrinarca, Boyaca, Antioquia, Bolivar, il existe plusieurs établissement travaillant les matières textiles. A Santander, on fabrique, sur une grande échelle, des mouchoirs, des tapis de table, des serviettes, des hamacs, des sacs, etc. Les importations se sont élevées, pendant 1896, à la somme de 33,050,000 francs, tandis que, pendant la même année, le Vénézuéla n'a importé que pour 22,725,000 francs.

Au Brésil, on rencontre de nombreux établissements, dont plusieurs se trouvent à Petropolis. La fabrique d'Alagrar est en activité depuis dix-huit ans à peine, et dès la première année elle a distribué un dividende de 48 pour 100, la seconde année le dividende a été de 50 pour 100, et de 40 pour 100 la troisième année. Elle fait travailler 480 ouvriers et a produit, en 1896. 122, 783 pièces de coton. Le matériel mécanique a coûte 350,000 francs, les bâtiments 200,000 francs, les maisons d'ouvriers 53,125 francs, et les différentes dépendances 17,500 francs.

L'industrie locale du Brésil est encouragée par de fortes primes d'exportation et protégée par des droits d'entrée élevés sur les produits fabriqués.

L'industrie textile de la République Argentine est peu développée. Il existe, à Buenos-Aires, une grande lainerie qui produit des couvertures, des flanelles et des draps militaires; on y trouve également plusieurs établissements de produits tissés. L'importation annuelle atteint une valeur de 150,000 000 francs.

Le Paraguay et le Chili importent la presque totalité des produits textiles nécessaires pour couvrir les besoins de la population. Il en est de même pour la Bolivie; mais le Pérou, au contraire, possède deux cotonneries. La Peruvian Cotton Manufacturing Company, fondée en 1847, travaille actuellement avec un capital de 3,250,000 francs et produit environ 3,000,000 yards de coton par an. Ce pays possède, encore une fabrique à Ica, et trois laineries, respectivement établies à Lima, à Cuzco et dans le département d'Ancacht. Les importations annuelles représentent une valeur de plus de 23,000,000 francs.

Dans la République de l'Equateur, les produits textiles sont fabriqués dans des maisons particulières, et ce pays n'a qu'une petite lainerie à Chillo. Les importations ont été, en 1896, de 8,585,000 francs.

L'INDUSTRIE DE LA SANTONINE
AU TURKESTAN

(*Die chemische Industrie*).

La santonine se trouve, comme on sait, dans les sommités fleuries de plusieurs variétés d'*Artemisia*, plante qui est abondamment répandue dans les vastes steppes du Turkestan. Ce sont tout particulièrement les arrondissements de Tschimkent et de Aulije-ata, dans la province de Syr-Daria, qui sont renommés à ce point de vue. Là, les cultures d'Artemisia couvrent une surface de près de 400 000 déssiatines (1 déssiatine = 109,25 ares) ; c'est là seulement que cette plante est cultivée en grand, ayant disparu dans toutes les autres contrées, où elle avait prospéré autrefois.

C'est à l'époque de la floraison que les sommités fleuries renferment la plus forte proportion de santonine. La récolte a lieu dans la seconde moitié du mois d'août, et elle est pratiquée d'une manière fort rudimentaire et tout à fait primitive. Bien que les sommités fleuries seules soient utilisées pour la fabrica-

tion de la santonine, on arrache le plus souvent la plante entière, longue de 1 à 2 pieds, et ce n'est que plus tard que l'on sépare les sommités, le reste de la plante étant employé comme combustible. Les sommités coupées sont connues, parmi les indigènes, sous le nom de *darmine*. C'est avec peine qu'une déssiatine produit 15 000 pouds (1 poud = 16,38 kil.) de darmine, et un poud de cette drogue brute, prise sur le lieu de production même, revient à 6 ou 8 kopecks; mais, dans la ville de Tschimkent, il est déjà vendu à 25 ou 30 kopecks. Il y a une trentaine d'années encore, le semen-contra était transporté, par milliers de tonnes, à Nischni-Novgorod et à Moscou, d'où il était envoyé en Allemagne, pour y être soumis à l'extraction de la santonine. Mais les frais énorme que nécessitait le long transport par terre de quantités aussi considérables avaient suggéré à un certain nombre de capitalistes russes l'idée d'établir une fabrique complète à Tschimkent même. Des 130 000 pouds de darmine récoltée dans le courant de l'année 1898, 100 000 pouds ont passé par la fabrique de santonine de Sawinkoff et Iwanoff, à Tschimkent, et la santonine produite est de qualité tout à fait supérieure. A côté de cette fabrique, il en existe deux autres, dans la même ville, mais ces établissements, de moindre importance, ne produisent pas la santonine pure : ils se contentent de préparer la combinaison calcique, première phase de l'extraction de l'alcaloïde en question. A cet état, le produit est dirigé sur Hambourg, où il subit les traitements appropriés.

Pendant les années 1889-1894, l'industrie de la santonine a traversé une crise grave. A cette époque, on a vivement proposé de substituer, à la santonine, le taunate de quinoïdine ou de cinchonidine, produits ne présentant pas les effets toxiques qui se manifestent parfois avec la santonine, et possédant des propriétés vermifuges aussi prononcées que cette dernière. Ce fait a été fort préjudiciable à la santonine, la demande a été très restreinte, et la fabrique de Tschimkent a été obligée de suspendre tout travail. Mais lorsqu'il a été constaté que le taunate de quinoïdine ne peut point remplacer la santonine, la fabrique en question a pu recommencer à fonctionner, en 1895. Certes, pendant ce temps de chômage forcé, un grand nombre de cultures d'Artemisia ont été abandonnées, parce que les indigènes, ne pouvant écouler la darmine, ont fini par considérer cette plante comme dépourvue de toute valeur. Cependant, la demande de santonine augmentant graduellement, on a recommencé à cultiver l'Artemisia, et, déjà en 1896 et 1897, la fabrique a été en pleine activité. On avait craint un moment que, par suite de certaines causes d'ordre local, l'Artémisia ne disparût totalement au Turkestan aussi ; mais le Ministre de l'Agriculture russe a pris des mesures efficaces pour protéger et développer la culture rationnelle de cette plante. D'un autre côté, on fait des essais, en vue d'adapter l'Artemisia aux conditions climatériques des régions transcaspiennes et de la Transcaucasie orientale.

LE MATÉ COMMERCIAL

Nous tirons ces renseignements d'un travail de *MM. Ed. Polenske et W. Busse, tome XV, des « Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte »* dans lequel il s'agit principalement d'échantillons fournis par la maison C. Kochler à Hajahy (prov. Sta. Catharina).

Ces recherches nous démontrent que la marque « *Gertrudes Superior* » se compose de parties latérales finement coupées de jeunes feuilles de l'*Ilex paraguariensis St. Hil.* ainsi que d'un petit nombre de nervures et de particules de pétioles. Quelques rares parcelles d'écorces proviennent de tiges plus anciennes de cette même plante. La teneur en caféine est en moyenne de 0,88 %.

Le maté « *Annintra* » se compose de feuilles grossièrement concassées de la même espèce, mais plus anciennes, contenant les nervures médianes et plus de pétioles que la sorte précédente. Le titre de caféine est ici de 0,71 %.

L' « *Eriza* » provient également de l'*Ilex paraguariensis*. C'est un mélange de nombreuses nervures médianes et de pétioles finement divisées. Leur contenance en caféine est de 0,53 %.

La dernière sorte, l' « *Inferior* », a la composition suivante : environ une moitié de pétioles et de parties de tiges très grossièrement concassées, provenant principalement de l'*I. paraguariensis* ; l'autre moitié de l'*I. dumosa Reiss var. montevideensis Lors.* ; en outre on y trouve encore quelques fruits de l'*I. paraguariensis*. Cette sorte contient environ 0,50 % de caféine.

Je remarquerai aussi à cette occasion que les auteurs ont fixé les rapports anatomiques de quelques espèces de l'Ilex et qu'ils ont trouvé des points d'appui particulièrement caractéristiques dans les cellules de l'épiderme de la partie inférieure des feuilles.

Quant à la manière d'opérer pour déterminer la caféine elle était la suivante : 10 grammes de maté grossièrement pulvérisé furent bouillis pendant une heure avec 250 centimètres cubes d'eau distillée dans un récipient surmonté d'un réfrigérant. Après avoir filtré le décocté encore bouillant à travers du coton, le résidu fut épuisé sur l'entonnoir par de petites quantités d'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau qui s'en écoula fût claire. L'extrait aqueux ainsi obtenu — environ 900 centimètres cubes de liquide — fut traité par un léger excès de sous-acétate de plomb et dilué à la capacité d'un litre. Une partie quelconque du liquide filtré formant environ 800 à 900 centimètres cubes fut déplombée au moyen d'acide sulfhydrique, filtrée et réduite à environ 100 centimètres cubes. Ce liquide fut ensuite débarrassé de la caféine en le traitant six fois par du chloroforme. Puis, pour séparer le principe colorant de la solution claire jaunâtre de caféine, le liquide fut traité à deux reprises avec 5 centimètres cubes d'ammoniaque à 2 %, de manière qu'on obtint après l'évaporation du chloroforme une caféine pure et cristallisée. Celle-ci fut séchée à une température de 100 degrés et pesée. De ces es-

sais il résulte que la teneur en caféine du maté est en moyenne moins grande que celle du thé de Chine, surtout si nous faisons remarquer que les feuilles essorées en contiennent une plus grande quantité que celles torréfiées.

Les auteurs déterminèrent en outre la perte sèche, les cendres, l'extrait, les composants minéraux solubles, les tannins et les autres matières organiques solubles. D'un intérêt tout particulier fut enfin la découverte de petites quantités de vanilline dans le maté, substance ne se trouvant pas dans le thé de Chine.

BIBLIOGRAPHIE

Les gaz de l'atmosphère. Histoire de leur découverte, par William Ramsay, de la Société royale de Londres ; traduit par G. Charpy. — Carré et Naud, éditeurs.

Dans le livre dont M. Charpy vient de nous donner une bonne traduction, M. Ramsay s'est proposé de raconter l'histoire du développement des idées relatives à la nature de l'air atmosphérique, ce qui revient à écrire une grande partie de l'histoire de la chimie et de la physique. Histoire attrayante et variée s'il en fut, dont les premiers débuts s'exprimaient dans le langage bizarre de la mythologie ancienne, tandis que ses derniers événements mettent en lumière toute l'importance de la précision dans les recherches expérimentales. M. Ramsay nous fait, en premier lieu, parcourir les temps où les idées étaient faussées par différentes erreurs que l'on dut combattre l'une après l'autre : d'abord, on confondit les gaz entre eux ; ensuite, la théorie du phlogistique s'imposa avec sa conception fausse des phénomènes de combustion ; enfin, on fut bien longtemps avant d'attacher l'attention nécessaire aux diminutions ou aux augmentations de poids. M. Ramsay nous raconte ensuite cette découverte de l'argon qui est à la fois le triomphe de la physique de précision et la gloire de la chimie des gaz, car, s'il était nécessaire d'opérer avec grand soin pour mettre en évidence d'une façon certaine les différences de densité entre l'azote chimique et l'azote atmosphérique, il fallait aussi être sûr des procédés de préparation pour oser affirmer qu'une différence aussi faible n'était pas due à quelques défauts de l'opération chimique. Sans suivre l'auteur dans son exposition, nous nous occuperons plus spécialement du dernier chapitre, intitulé « La place de l'argon parmi les éléments ».

La difficulté de placer l'argon dans le tableau de Mandelejeff où son poids atomique, calculé en admettant que la molécule n'a qu'un atome, l'amènerait entre le potassium et le calcium, a conduit beaucoup de savants à penser qu'il était un polymère de l'azote ou un mélange de deux gaz distincts, ou un mélange de molécules monoatomiques et diatomiques provenant d'une dissociation partielle ; M. Ramsay examine successivement ces diverses hypothèses. Elles se heurtent toutes, soit à des raisons tirées de la théorie cinétique des gaz, soit aux arguments fondés sur la régularité d'un grand nombre de propriétés de l'argon, qui sont celles d'un corps homogène. Il faut donc se résigner, si on veut laisser l'argon dans le tableau périodique, à ne pas lui donner exactement le rang que lui assignerait son poids atomique. M. Ramsay place l'argon et l'hélium dans la huitième colonne, au-dessus du fer et du platine, mais, probablement, sans prétendre indiquer par là aucun rapprochement. L'hélium est sur la première ligne avec l'hydrogène, et l'argon est au niveau du chlore.

L'examen du tableau périodique révélait déjà, bien avant que l'on connût l'argon, l'existence d'un grand nombre d'anomalies ; je crois qu'on peut les résumer toutes en remarquant qu'un grand nombre de différences sont très voisines d'un multiple de 4 sans être exactement de cette forme ; en particulier, on obtiendrait une très grande régularité dans la partie supérieure du tableau en prenant, pour le poids atomique de l'azote, 15 au lieu de 14, ce qui est évidemment en dehors de toutes les hypothèses permises. M. Ramsay signale l'existence d'anomalies sans préciser, et se demande quel est exactement le point en question. On parle de « poids atomiques » et de « masses atomiques ». Que signifient au juste ces expressions ? L'auteur rappelle d'abord que la notion de masse a son origine dans la dynamique ; il considère comme légitime de se servir de la masse pour mesurer la *quantité de matière*, mais il n'est pas certain que la masse et le poids soient proportionnels l'un à l'autre, vu l'ignorance où nous sommes encore de la véritable cause de l'attraction de la Terre. Il semble donc rationnel de préférer l'expression : poids atomique qui représente un résultat réel de l'expérience, à celle de masses atomiques. La différence apparaît lorsqu'on étudie la loi de Dulong et Petit ; l'énergie calorifique nécessaire pour élever de la même quantité la température de différents éléments est la même pour les masses atomiques qui se distinguent ici des poids. Au contraire, la loi de Faraday nous amène à considérer que l'unité d'électricité est liée au poids atomique. M. Ramsay croit que la question s'éclairera si l'on se demande si le poids et la masse sont des propriétés de la matière aussi invariables qu'on l'a admis généralement jusqu'ici. Il est incontestable que, dans nos expériences, les poids des quantités de matière qui entrent en combinaison se conservent, mais nous ne savons produire la combinaison que dans des conditions très peu variées. Par exemple, l'acte de la combinaison égalise la température de deux atomes ; selon toute probabilité, il égalise aussi leurs états électriques. On a le droit de se demander si, dans le cas où l'on pourrait maintenir une différence de température ou de potentiel, les poids atomiques ne changeraient pas aussi ; d'ailleurs, M. Ramsay ne considère pas comme absolument certain que la variation de la température n'influe pas sur la masse. En définitive, il pense que l'attraction qui nous sert à mesurer les poids atomiques peut être modifiée par diverses propriétés des atomes, et que, quand on saura faire la correction

nécessaire, on verra reparaître cette régularité, qui, jusqu'ici, dit-il, « ne brille que par son absence ».

C. Raveau.

Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. — IV[ter] Theil, par le Dr P. Friedlander, 1894-1897, Berlin. Verlag von Julius Springer.

L'important ouvrage dont nous venons d'indiquer le titre était attendu avec impatience non seulement par les fabricants mais aussi par tous les chimistes, et ils sont légion, qui s'occupent plus spécialement de recherches dans le domaine des matières colorantes artificielles, des produits pharmaceutiques et des parfums synthétiques. Ce volume constitue la quatrième partie d'une publication commencée en 1877 et accueillie avec la plus grande faveur ; il renferme les brevets pris en Allemagne de 1894 à 1897 concernant les spécialités ci-dessus, ces brevets sont arrangés systématiquement et sont très souvent accompagnés d'observations critiques qui en font toucher du doigt les avantages ou les imperfections ; ce qui fait le prix de ces remarques c'est l'autorité de leur rédacteur, reconnue aussi bien dans le monde scientifique que dans le monde industriel. Le volume qui nous occupe est divisé en un certain nombre de chapitres renfermant chacun les brevets relatifs à tous les produits susceptibles d'être groupés convenablement. Pour ce qui concerne les matières colorantes, par exemple, les grandes divisions sont les suivantes : 1° Produits intermédiaires de l'industrie du goudron ; 2° colorants de triphénylméthane ; 3° de l'anthracène ; 4° de la quinone-imide ; 5° dérivés de naphtalène ; 6° colorants azoïques ; 7° indigo ; 8° couleurs d'acridine et 9° matières colorantes diverses. En tête de chacune de ces grandes divisions nous trouvons un résumé des principales découvertes et des progrès réalisés dans la branche traitée ; cette page d'introduction critique est d'une grande utilité car elle permet au chercheur de s'orienter au milieu des nombreux brevets, d'en comprendre le but et d'en saisir la valeur plus ou moins grande.

Avec ce volume se terminent les premiers vingt ans d'existence de la loi allemande sur les brevets ; pendant ces vingt ans quelques chapitres ont été sinon épuisés, du moins amenés à un point tel qu'il a paru indiqué à l'auteur de grouper sous la forme de tableaux et d'une manière succincte les résultats obtenus ; tel est le cas par exemple, pour les dérivés du naphtalène.

Un catalogue de tous les brevets renfermés dans les quatre volumes et des demandes de brevets prises en considération dans le quatrième, ainsi qu'une table alphabétique des propriétaires des brevets et une table des matières terminent l'ouvrage qui ne compte pas moins de 1379 pages et qui fait le plus grand honneur à son auteur tant son utilité est incontestable et son ordonnance consciencieuse.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (*Methodes industrielles d'analyse chimique*), publiées par G. Lunge, 1er volume avec 146 figures. Prix : 16 marks. Librairie Julius Springer, à Berlin.

L'ouvrage que met en vente la librairie J. Springer est le premier volume d'un grand traité d'analyse chimique industrielle, qui constituera la 4e édition du manuel de F. Bockmann. Ce manuel a été entièrement refondu par le Dr G. Lunge, professeur de chimie industrielle à l'Ecole polytechnique de Zurich, avec la collaboration d'un grand nombre de chimistes spécialisés dans les différentes branches de l'industrie. C'est donc une véritable encyclopédie, où l'on trouve, sous des signatures bien connues de tous les chimistes qui s'intéressent à leur métier, la description et la critique de toutes les méthodes d'analyse applicables dans les différentes branches de l'industrie.

Ce premier volume est divisé en deux parties. La partie générale, concernant l'échantillonnage des substances, la description des appareils et l'étude des diverses opérations analytiques (pulvérisation, pesée, dissolution, précipitation, dessiccation, calcination), est tout entière de G. Lunge. Quant à la partie spéciale, elle est divisée en plusieurs chapitres que nous allons analyser rapidement.

L'analyse industrielle des *Gaz* a été rédigée par le professeur F. Fischer, de Goettingen. L'auteur a insisté sur la description et le mode d'emploi des appareils qui permettent de déterminer rapidement la composition des gaz : burette de Winkler, burette de Bunte, burette de Büchner, appareil d'Orsat, appareil de Lunge, burette de Hempel, etc. L'analyse et la détermination du pouvoir calorifique des *combustibles* sont traitées dans tous leurs détails.

Dans le chapitre suivant, G. Lunge traite de la fabrication de l'*acide sulfureux*, de l'*acide nitrique*, de l'*acide sulfurique* et des méthodes d'analyse qui se rapportent à ces industries : essai du soufre, du gaz sulfureux, de la pyrite, de la blende, du salpêtre, du sel marin, etc. Toute cette partie est traitée spécialement au point de vue du contrôle de la fabrication. L'industrie de la *soude* (soude Le Blanc, soude Solvay, soude électrolytique), et l'industrie du *chlore* sont traitées dans le même esprit. On y trouvera notamment un exposé très complet des méthodes d'analyse destinées à contrôler la composition des manganèses et des calcaires, la fabrication du chlorure de chaux, des chlorates, hypochlorites, etc.

Le chapitre relatif aux *sels de potasse* (engrais potassiques), aux sels de Stassfurt, au salpêtre potassique et aux potasses brutes du commerce, a été rédigé par le Dr L. Tietjens. Celui qui traite des *composés cyanés* (cyanures, ferrocyanures, sulfocyanures), est dû à C. Moldenhauer. L'étude des *matériaux réfractaires* (alumine, silice, quartz, magnésie, etc.) a été faite par le professeur C. Bischof, de Wiesbaden, et c'est K. Dümmler qui a exposé les méthodes relatives à l'analyse de ces substances. Un

chapitre spécial, de G. Lunge, est consacré à la bansite, au sulfate d'alumine et aux divers aluns.

Deux chapitres sont consacrés respectivement au *verre* (C. Adam) et aux *matériaux de construction* (Carl Schoch). L'analyse de l'*air* (F. Erismann), celle des *eaux* (Erismann), celle des *eaux résiduelles* (E. Haselhoff), et celle des *sels* (Haselhoff), complètent ce premier volume de plus de 800 pages, auquel est joint un appendice de 45 tableaux facilitant les calculs analytiques.

Le second volume, qui paraîtra dans le courant de cette année, comprendra les méthodes d'analyse relatives à l'industrie métallurgique, à la fabrication des explosifs, du gaz d'éclairage et des couleurs minérales. Un troisième volume paraîtra au commencement de 1900, et traitera du pétrole, des graisses, résines, caoutchouc, huiles essentielles, sucre, bière, vin, amidon, alcool, matières tannantes, cuirs, papiers, encres, préparations organiques, tartres, matières colorantes organiques, etc.

Les principaux caractères de cet ouvrage sont donc : sa division en genres d'industries, sa rédaction par des spécialistes de chacune de ces industries et dans l'esprit particulier à chacune d'elles, enfin, son caractère essentiellement pratique, conforme au but que poursuit le chimiste industriel chargé de contrôler une fabrication quelconque. Tous les auteurs qui ont pris part à la rédaction de ce traité sont connus du public industriel, et plusieurs d'entre eux, tels que Bischof, Dietrich, Guttmann, Henriques, Moldenhauer, Neumann, Passler, Pfeiffer, Schoch, et surtout G. Lunge, publient régulièrement d'intéressantes études, dont les traductions paraissent aussitôt dans le *Moniteur Scientifique*. Ce sont donc les collaborateurs habituels de notre revue que le lecteur retrouvera dans cet ouvrage.

Chaleur animale. Principes chimiques de la production de la chaleur chez les êtres vivants, par Berthelot (M.), Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — Ire Partie : *Notions générales*. — IIe Partie : *Données numériques*, 2 volumes petit in-8 ne se vendant pas séparément. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Les deux volumes se vendent ensemble. Br., 5 francs, cart., 6 fr. Librairie Masson et Cie, éditeurs, boulevard Saint-Germain, 120, à Paris.

L'étude de la chaleur animale et, plus généralement, de la chaleur développée par les êtres vivants, constitue l'une des parties les plus importantes de la Physiologie et de la Pathologie. Cette étude repose sur des principes thermochimiques, la chaleur animale étant produite par les réactions accomplies au sein de l'organisme, telles que les combustions lentes, dues à la combinaison de l'oxygène de l'air, introduit par la respiration, avec les matériaux du sang et des tissus, que les aliments renouvellent incessamment. Les phénomènes d'hydratation et de dédoublement y jouent également un rôle essentiel.

Les règles précises qui président au calcul de la chaleur dégagée dans les transformations chimiques, accomplies au sein des êtres vivants, sont formulées dans le présent ouvrage.

Il comprend deux parties : la première contient les notions générales, telles que les théorèmes généraux relatifs à la production de la chaleur dans les êtres vivants par réactions chimiques ; état d'entretien ; travaux extérieurs ; évolution progressive ou régressive ; oxydations directes ou indirectes, totales ou incomplètes ; hydratations ou déshydratations, combinaisons et dédoublements. On en expose l'application aux phénomènes physiologiques, dans les végétaux et dans les animaux. On y présente la mesure de la chaleur dégagée par l'action de l'oxygène libre sur le sang, la chaleur de formation de l'urée, l'étude de la glucogénèse et de la thermogénèse, etc.

La seconde partie est consacrée aux données numériques, concernant la chaleur dégagée par la formation et la combustion des principaux corps simples et composés qui interviennent dans le développement de la chaleur animale : chaleur de combustion du carbone, de l'hydrogène, etc. ; chaleurs de formation et de combustion des carbures, alcools, aldéhydes, acides, hydrates de carbone, corps gras, principes azotés à formule définie susceptibles d'exister dans l'économie, tels que amines, amides, dérivés uréiques, etc. ; enfin, chaleur de formation et de combustion des principes albuminoïdes.

L'ensemble de ces données, dues en grande partie aux études personnelles de l'auteur du présent ouvrage, fournira aux physiologistes et aux hygiénistes une base solide pour leurs propres recherches.

Scientia, exposé et développement des questions scientifiques à l'ordre du jour. — Chaque fascicule comprendra de 80 à 100 pages in-8° écu, avec cartonnage spécial, prix du fascicule : 2 francs. On peut souscrire à une série de six fascicules (*Série Physico-Mathématique* ou *Série Biologique*) au prix de 10 francs. — Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

Le petit volume d'aujourd'hui, de 80 pages, est un exposé intitulé « La Théorie de Maxwell et les oscillations Hertziennes », par M. H. Poincaré. La question est traitée de main de maître, comme bien on pense, nous ne pouvons qu'y renvoyer le lecteur.

La pratique du maltage. Leçons professées en 1897-1898 à l'Institut des Fermentations de l'Université de Bruxelles, par Lucien Lévy, Docteur ès-sciences, ingénieur agronome, professeur de distillerie à l'école nationale des industries agricoles. Un volume in-8° carré de 250 pages, avec 53 figures, cartonné à l'anglaise, prix : 7 francs. — Georges Carré et Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

Cet ouvrage résume le cours professé par l'auteur

à l'Institut des Fermentations de l'Université nouvelle de Bruxelles ; son but est d'exposer clairement les méthodes diverses de maltage ; mais pour apporter de la clarté dans une pareille exposition, il a fallu étudier théoriquement les phénomènes de la germination ; le livre débute donc par une étude complète et didactique de la physiologie de la germination : après avoir décrit les grains dans leur état normal, l'auteur suit leur développement en indiquant les modifications anatomiques et chimiques. Ces notions, une fois acquises, servent à expliquer les méthodes de travail utilisées en brasserie et en distillerie, et surtout à mettre en évidence les différences des résultats obtenus dans l'une ou l'autre industrie. En outre, le livre comprend la description succincte, mais aussi nette que possible, du matériel utilisé ; enfin, on trouvera, pour terminer, le résumé des méthodes d'analyse appliquées au maltage.

Tel qu'il se présente, l'ouvrage constitue un exposé didactique de toutes nos connaissances, y compris les plus récentes, sur la physiologie de la germination et sur les opérations pratiquées, les appareils employés, les méthodes analytiques utilisées en malterie. Il intéresse donc au même titre le botaniste, le chimiste, le malteur, le brasseur et le distillateur. D'autre part, de nombreuses figures, toutes inédites, ajoutent à l'intérêt du texte. L'industriel possédera avec cet ouvrage le guide le plus autorisé dans la pratique du maltage. Les différentes marches de la fabrication y sont étudiées, suivies dans les moindres détails et appuyées de vues entièrement originales de l'auteur. Des tableaux d'observations renforcent l'enseignement du livre chaque fois qu'il est nécessaire. Le matériel y est décrit avec le soin particulier que réclamait l'emploi de machines récentes dans divers traitements. En un mot, ce volume réunit et condense la matière des connaissances indispensables au malteur et à l'industriel dont les travaux sont basés sur l'utilisation et la conduite des fermentations.

Vernis et huiles siccatives. — Vernis volatils et vernis gras. — Matières premières : résines, dissolvants, colorants. — Huiles siccatives : Propriétés et applications. — Travail des huiles à chaud et à froid. — Fabrication, emplois, essais des différents vernis, par Ach. Livache, ingénieur civil des mines. Un volume in-12 avec figures dans le texte. — Prix, relié : 10 francs. Librairie polytechnique Baudry et Cie, éditeurs, Paris, 15, rue des Saints-Pères. — Liège, 21, rue de la Régence.

Cet ouvrage s'adresse principalement aux *Industriels* et aux *Chimistes*, soit qu'ils travaillent les huiles siccatives ou fabriquent des vernis, soit qu'ils en fassent directement usage, soit enfin, qu'ils désirent se rendre compte des propriétés des matières premières employées ou de la valeur des produits fabriqués.

Dans une première partie, consacrée aux *vernis volatils*, c'est-à-dire aux vernis constitués par la dissolution d'une résine dans un dissolvant volatil, l'auteur passe en revue les matières premières nécessaires, telles que les *résines*, les *dissolvants* et les *colorants*, et étudie les vernis volatils au point de vue de leur fabrication, de leur essai, de leur analyse, etc.

La deuxième partie, consacrée aux *vernis gras*, c'est-à-dire aux vernis constitués par la dissolution d'un mélange de résine et d'huile siccative dans un dissolvant volatil, débute par un exposé des propriétés des *huiles siccatives* et se termine par l'étude des *vernis gras*.

Les matières premières, nécessaires à la fabrication des vernis, ont été examinées tout particulièrement au point de vue des propriétés qui intéressent le fabricant de vernis et lui permettent d'obtenir des produits fabriqués satisfaisant aux applications les plus diverses.

Les propriétés des huiles siccatives et les traitements, tant à chaud qu'à froid, susceptibles d'augmenter leur siccativité, ont été l'objet d'un examen approfondi, et on s'est efforcé de montrer comment les travaux du laboratoire conduisent à obtenir des produits remarquables, pouvant répondre à toutes les exigences de l'industrie.

En exposant les divers procédés de fabrication des vernis, on a cherché à indiquer en quoi ils diffèrent, et dans quelles circonstances on doit choisir les uns de préférence aux autres ; de plus, tant des propriétés physiques ou chimiques des substances mises en œuvre que des modifications qu'elles subissent au cours du travail, on a déduit les résultats que l'on peut obtenir au point de vue de la valeur du produit fabriqué.

On n'a pas jugé à propos de donner de nombreuses et complexes recettes de vernis ; c'est, en effet, au fabricant qu'il appartient de déterminer, d'une manière rationnelle, la composition d'un vernis, suivant l'emploi particulier qui doit en être fait. Mais, par contre, on a indiqué avec soin les propriétés des résines, des huiles et des dissolvants, et la manière dont chacune de ces substances se comporte quand on l'introduit dans un vernis, de manière à permettre à l'industriel de prévoir avec certitude la qualité que présentera le produit fabriqué, suivant la nature et les proportions relatives des divers éléments qui le constituent.

En s'aidant des indications les plus récentes, fournies tant par le laboratoire que par la pratique, on a recherché les circonstances accessoires qui peuvent influer sur la qualité des vernis : le mode de conservation, l'âge, la nature du siccatif, etc.

De plus, on a passé en revue, d'une part, les essais physiques ou chimiques permettant de se rendre compte de leur valeur, au point de vue de la résistance et de l'élasticité, et, d'autre part, les procédés d'analyse susceptibles de faire connaître les éléments qui entrent dans leur composition.

Enfin, l'auteur a indiqué, très brièvement, quelles sont les formalités administratives auxquelles sont

soumises, en France, la fabrication des vernis et les différentes opérations que l'on fait subir aux huiles siccatives.

En résumé, les industriels, qui s'occupent, soit de la préparation ou de la vente des huiles et des matières premières destinées à la fabrication des vernis, soit de la vente des produits fabriqués ou de leur mise en œuvre, trouveront les indications nécessaires pour être fixés sur la valeur de ces divers produits.

Pour les huiles siccatives, par exemple, les *fabricants de toiles cirées*, de *cuirs vernis*, de *tissus imperméables*, de *linoleum*, etc., pourront voir les divers procédés suivis, soit pour obtenir des huiles séchant rapidement, soit pour amener celles-ci à un état convenable d'épaississement ou de solidification.

Les *fabricants d'encres* pour la *typographie* et la *taille douce* y trouveront la fabrication détaillée de ces encres ainsi que l'exposé des caractères que doi-

vent présenter les produits bien fabriqués, suivant les divers emplois que l'on se propose.

S'il s'agit des vernis, les *fabricants de vernis volatils* ou de *vernis gras* se rendront compte des qualités à rechercher dans le choix des matières premières, des divers procédés employés pour leur mise en œuvre, de la variété des produits qui proviennent de ces préparations différentes, ainsi que des règles qui doivent les guider en vue du choix de tel mode de fabrication de préférence à tel autre.

Les industriels qui, comme les *fabricants de couleurs*, les *entrepreneurs de peinture*, etc., emploient les huiles siccatives ou les vernis pour les besoins de leur industrie, rencontreront les indications nécessaires sur la valeur et la composition des huiles crues, cuites ou ayant subi des traitements appropriés, à chaud ou à froid, susceptibles d'exalter leur siccativité ainsi que sur la composition et le mode d'emploi des nombreux siccatifs solides ou liquides. Ils verront les sortes si nombreuses de vernis entre lesquelles ils peuvent faire leur choix ; ils trouveront enfin, des formules simples et raisonnées, leur permettant de fabriquer eux-mêmes certains vernis volatils. Pour les vernis gras, qu'il est plus avantageux d'acheter tout fabriqués, ils auront l'indication des différences très notables que peuvent présenter les divers produits et des qualités qu'ils sont en droit d'exiger.

Enfin, les *Chimistes* pourront, grâce aux nom-

breuses données numériques, aux tableaux de dureté et de solubilité des résines, aux caractères présentés par les diverses huiles, etc., soit faire l'essai des huiles et des résines devant entrer dans la fabrication, soit déterminer par des procédés précis, les qualités des divers vernis fabriqués, en les envisageant au point de vue de leur emploi dans la pratique, soit, enfin, retrouver la proportion des divers éléments qui sont entrés dans leur préparation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

AOUT 1899

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'ÉLIMINATION DE LA CHAUX

ET DES

MATIÈRES SUSPENDUES DE L'EAU DE CHAUDIÈRES

A L'AIDE DE L'ALUMINATE SODIQUE

Par **MM. C. F. Mabery** et **E. B. Baltyley**

(*Journal of the American Chemical Society*)

Pour préparer l'aluminate sodique, on ajoute de l'hydroxyde sodique à une solution de sulfate aluminique de concentration connue. L'eau à purifier est traitée par une certaine quantité de ce mélange, quantité qui dépend de la composition de l'eau ; on agite fortement et abandonne, soit douze à vingt-quatre heures. La méthode de purification est basée sur les réactions suivantes :

L'aluminate sodique se forme suivant l'équation

$$Al^2(SO^4)^3 + 8NaOH = Al^2O^4Na^2 + 3Na^2SO^4 + 4H^2O$$

La précipitation de la chaux se fait d'après le schéma

$$CaH^2(CO^3)^2 + Al^2O^4Na^2 + 2H^2O = CaCO^3 + + 2AlO^3H^3 + Na^2CO^3$$

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4$$

Il est évident que des réactions du même ordre ont lieu avec le carbonate et le sulfate magnésique. Il est certain que l'aluminate sodique peut être préparé à bien meilleur compte en fondant de la terre glaise suffisamment pure avec de la soude brute ; on pourrait l'obtenir probablement aussi comme arrière produit de la préparation de la soude à l'aide de la cryolithe.

Un grand nombre d'essais ont été faits, en prenant des quantités variables d'aluminate sodique, et les meilleurs résultats ont été obtenus par l'emploi d'une quantité oscillant entre la moitié et la totalité de la quantité théorique.

Une eau très dure, renfermant

Sulfate calcique	259,0
Carbonate calcique	146,0
Carbonate magnésique	177,3

a été traitée par quatre-vingt cinq pour cent de la quantité d'aluminate nécessaire pour précipiter toute la chaux et toute la magnésie. Après un repos de vingt-quatre heures, l'eau parfaitement claire a été soumise à l'analyse qui a montré que 88 pour cent de chaux et 95,6 pour cent de magnésie ont été précipités. La quantité théorique d'aluminate avait eu pour effet de précipiter 98,1 pour cent de chaux et 97,4 pour cent de magnésie.

Une autre eau contenant

Sulfate calcique	99,12
Carbonate calcique	113,20
Carbonate magnésique	131,10

a été traitée par la quantité théorique d'aluminate, et la quantité de chaux précipitée était représentée par 92,8 pour cent. celle de magnésie par 98,0 pour cent.

La moitié de la quantité théorique n'a précipité que 83,5 pour cent de chaux et 90,6 pour cent de magnésie.

L'essai suivant a été fait sur une eau très trouble, ne s'éclaircissant point, même par un long repos ; elle avait la composition suivante :

Sulfate calcique	68,00
Carbonate calcique	14,14
Carbonate magnésique	21,30

Le traitement par la quantité théorique d'aluminate avait donné des résultats fort peu satisfaisants. Mais traitée par la quantité théorique double, cette eau a été débarrassée de 88,3 pour cent de chaux et de 84,5 pour cent de magnésie ; de plus. elle est devenue parfaitement claire et limpide.

Ces quelques essais, choisis au hasard, prouvent suffisamment l'efficacité de l'aluminate sodique pour l'épuration des eaux les plus denses. Des essais parallèles, faits en même temps, avec l'hydroxyde sodique seul, il résulte que cet agent ne parvient à précipiter que la moitié de la chaux précipitée par l'aluminate, tandis que la magnésie n'est pas précipitée du tout.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE AU JAPON

(*Chemiker Zeitung*)

Quoique la présence du pétrole, au Japon, soit connue depuis trois siècles déjà, ce n'est que depuis 1886 qu'une véritable industrie du pétrole est établie dans ce pays. A cette époque, la Société de pétrole de Nipon s'est constituée, et depuis, de progrès énormes, quoique lents, ont été réalisés dans l'exploitation des districts pétrolifères d'Echigo. Il est difficile de dire dès maintenant si le pétrole japonais deviendra jamais un article d'exportation, mais il n'est pas douteux, vu la consommation locale de plus en plus forte, qu'il trouvera un grand débouché dans le pays même. C'est ainsi que la consommation locale, représentée par 21,058,865 gallons, en 1887, s'est élevée à 61,058,217 gallons, en 1897. Tout récemment, le gouvernement japonais a envoyé des ingénieurs en Pensylvanie et dans le Caucase, pour qu'ils y étudient, en détail, les meilleures méthodes, en vue de les appliquer à l'industrie japonaise.

Le pétrole se trouve dans toute la province d'Echigo, et tout particulièrement dans les districts de Nagaoka, de Idsumosaki et de Nagsu, districts dont le premier est le plus important. Il y a là, jusqu'à présent, 60 fontaines et 250 puits en exploitation, et le rendement journalier, en huile brute, est de 35,000 gallons. Le district d'Idsumosaki est exploité depuis 1897 seulement, mais le nombre de puits y augmente considérablement, par suite de la grande richesse de ce district. C'est la Société de Nipon qui y obtient des résultats particulièrement favorables, et la production journalière atteint déjà 8,000 gallons. Le district de Nugsu semble contenir beaucoup de pétrole ; la production y est

de 8,000 gallons par jour. En 1897, le Japon a produit environ 3,000,000 de quintaux métriques d'huile brute, et il a été expédié de l'île de Niagata, principal centre de fabrication, 500,000 caisses de pétrole. Les principales firmes intéressées dans l'industrie du pétrole sont : la Société de Kotschichoden, avec un capital social de 300,000 dollars, elle paye jusqu'à 70 % de dividende ; la Société de Nipon, dont le capital social est de 600,000 dollars, mais elle ne distribue qu'un dividende de 15 %. Depuis quelque temps, des capitalistes étrangers commencent à s'intéresser à l'industrie du pétrole au Japon, jeune industrie à laquelle on peut prédire le plus brillant avenir.

LES MINES D'ÉMERAUDES EN RUSSIE

(*Novoë Vremia*)

Des émeraudes, dont certaines espèces de toute beauté, existent dans la province d'Ekatérinbourg, le long des bords du Tokova, à 52 milles environ du chef-lieu. L'exploitation de cette pierre précieuse a été commencée en 1841 et avait donné, au début, de fort bons résultats. La première émeraude a été trouvée par un paysan, Maxime Kojevnikoff, en 1839, pendant qu'il se livrait à l'examen des racines d'un arbre, déraciné par un fort ouragan. Mais il est presque certain que des trouvailles de même nature avaient déjà été faites en 1669 ; il est même possible que la découverte remonte plus loin encore, car le tsar Bovis Godounoff fit don à Francis Ascentini, graveur vénitien, d'une pelisse de zibeline et de 100 ducats, pour avoir taillé et enchâssé, dans une bague, une grande émeraude. Les plus beaux spécimens d'émeraude ont été trouvés à l'époque où le gouvernement exploitait lui-même les mines, et, pendant cette période, c'est-à-dire jusqu'à 1862, on en a mis à jour 5,600 pouds. Plus tard, le gouvernement avait livré les mines à des particuliers, mais les efforts de ceux-ci n'avaient pas été couronnés de succès. Les émeraudes de qualité supérieure ont été trouvées près de la surface du sol, tandis que les pierres provenant des profondeurs étaient de qualité inférieure.

RELATIONS ENTRE L'INDUSTRIE

DES

MATIÈRES COLORANTES ET L'INDUSTRIE DE L'ÉCLAIRAGE

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*)

L'industrie des matières colorantes artificielles, dérivées du goudron de houille, peut être considérée, comme fille de l'industrie du gaz d'éclairage ordinaire. Les relations de l'industrie des matières colorantes avec celle du gaz d'éclairage sont des plus intimes. Certes, un des produits accessoires de la fabrication du gaz de houille constitue le point de départ de l'industrie des matières colorantes, mais à côté de cette circonstance plutôt fortuite, il y a lieu de rappeler que les plus belles couleurs ne frappent l'œil qu'à condition que l'éclairage soit propice. Quoique cette vérité soit connue depuis la plus haute antiquité, ce n'est que dans les temps modernes qu'il a été constaté que la réciproque est également vraie ; l'éclairage, quelque intense qu'il soit, doit être considéré comme défectueux s'il ne permet pas de distinguer la moindre différence de teinte. C'est en vain que l'on a cherché jusqu'ici, dans l'éclairage électrique, un progrès réel, à ce point de vue ; il est vrai que la lumière à arc se prête très bien à l'examen de la résistance des matières colorantes à l'action de la lumière, par suite de sa richesse en rayons chimiquement actifs. Mais elle ne peut point remplacer la lumière du jour, elle est trop pauvre en rayons rouges, bien qu'elle permette de distinguer les teintes bleues d'avec les teintes vertes. En ce qui concerne les lampes électriques à incandescence, la lumière qu'elles émettent est, au point de vue des matières colorantes, très défectueuse, et elles ne présentent, dans cette direction, aucun avantage sur la chandelle de suif.

L'éclairage au gaz, au contraire, a fait, dans ces dernières années, de grands progrès, qui ont exercé un contre-coup sur l'industrie des matières colorantes. Déjà la lumière à incandescence met en valeur la plupart des couleurs, mais l'industrie de l'éclairage vient d'enrichir l'industrie des matières colorantes d'une source de lumière, pour ainsi dire inestimable : l'éclairage au gaz acétylène. On possède enfin, dans l'acétylène, une lumière artificielle qui ne modifie en rien les couleurs, et qui, à ce point de vue, rivalise avec la lumière du jour. Ce fait saute surtout aux yeux dans le cas de toutes les nuances rouges ; toutes les couleurs principales se retrouvent dans la lumière de l'acétylène, et, malgré sa flamme blanche, elle est également riche en rayons rouges qui font presque défaut à la lumière à arc. L'éclairage à l'acétylène fait admirablement ressortir la moindre différence de teinte, fait qui a été mis à profit dans les expositions de tableaux.

LES HUILES ET LES ESSENCES

DANS LES CALABRES (ITALIE)

(*Foreign Office Annual Series*)

L'huile d'olive constitue la plus importante industrie des Calabres. Depuis le mois de novembre 1897 jusqu'au mois de mars 1898, 30,989 quintaux ont été exportés par la voie du port de Flavio-Givia, et 8,096 quintaux ont été embarqués dans les autres petits ports de la province. Les quantités transportées par le chemin de fer ne sont pas connues. La production totale se chiffre par 73,390 quintaux exportés et 80,652 quintaux consommés en Italie même, soit 154,042 quintaux. Parmi les pays importateurs de ce produit, ce sont la Russie, l'Angleterre, les États-Unis et la France qui viennent en première ligne. En Russie, l'huile d'olive est beaucoup employée pour l'éclairage. De grands ravages sont

exercés dans ce pays par le *Dalus oleac*, petite mouche qui dépose ses œufs dans une cavité qu'elle creuse avec son aiguillon dans l'olivier. Les larves percent le fruit et n'en laissent que l'enveloppe et le noyau. Aussi la récolte de cette année-ci sera-t-elle probablement très pauvre.

Le commerce de l'huile d'olive se passe ici entre les mains d'Allemands, de Suisses et de Français, l'Italie n'est représentée que par une seule firme, la plus importante, il est vrai.

L'essence de bergamote constitue également une des richesses des Calabres ; malheureusement, des producteurs peu scrupuleux la falsifient en l'additionnant d'essence de citron, et ils le font d'autant plus impunément que l'analyse chimique ne parvient pas, le plus souvent, à déceler la fraude. Une loi a été votée en août 1897 pour réprimer ces manœuvres frauduleuses, mais elle reste lettre morte, vu la difficulté, pour ne pas dire l'impossibilité, de prouver l'addition d'essences étrangères de moindre valeur.

Les exportations d'essence de bergamote se sont élevées, en 1896, à 180,835 kilos, à 19 francs le kilo, tandis que l'essence de citron ne coûte que 13 francs et que l'essence d'orange atteint à peu près ce même prix.

LE CHARBON ET LES MINERAIS A SCHANTUNG (CHINE)

(*Export.*)

Les mines de charbon situées près de Nei-Sien ont été, depuis bien longtemps déjà, exploitées par les Chinois, mais d'une manière tout à fait primitive et les puits ont été abandonnés, l'apparition un peu forte d'eau souterraine, les pompes rudimentaires en usage ne parvenant pas à vaincre l'inondation. Il est bien vrai qu'un matériel mécanique perfectionné a été acheté, en Europe, par le fils du vice-roi, mais ce matériel n'a jamais été mis en œuvre et il a été abandonné dans quelque coin perdu.

Le charbon du district houillier en question est assez pauvre, celui de Po-shan est déjà meilleur. Dans cette dernière région, les gisements semblent être inépuisables, et fréquemment on rencontre des dépôts tout près de la surface du sol. Actuellement, les puits y atteignent à peine une profondeur de 35 mètres, et le charbon, élevé au moyen de treuils, est mis en tas et transporté dans les vallées à l'aide de brouettes ou par des bêtes de somme.

Ici, on trouve également une très bonne variété d'ocre.

Un très bon charbon dur est mis à jour, à l'aide d'un matériel mécanique européen, à Tsi-ning-chow, et de là il est transporté par voie d'eau. A I-chow-fu, on trouve du charbon dur et du charbon mou ; le premier est transformé en coke, le second est mélangé, pour des raisons d'économie, avec de la terre, avant d'être employé comme combustible. Ce district est mieux situé que ceux de Wei-sien et de Pojshan, qui ne pourront être bien exploités que lorsqu'une ligne de chemin de fer y sera établie.

On trouve du fer près de Tsi-nan-fu, Tsing-chow-fu et I-chow-fu ; le cuivre existe dans ces deux dernières régions, de même qu'à Tai-ngau-fu ; le plomb et l'argent à I-chow-fu et à Tsi-nan-fu, et l'or se rencontre à Chu-Chow, à Ning-haï-chow et dans les montagnes Laushan. Le calcaire se trouve un peu partout et le marbre existe au sud-est de Lai-chow-fu et de Chi-tssia-tssien.

L'INDUSTRIE DE LA FARINE DE BOIS AU CANADA

(*Canadian Gazette*)

Le produit vulgairement nommé farine de bois est assez largement employé, dans la fabrication de certains corps explosifs, comme absorbant de la nitroglycérine. Sa consommation, par cette industrie, est estimée 700 tonnes par an.

La farine de bois doit provenir de bois blanc exempt de résine, et aucun produit chimique, aucun agent blanchissant ne doivent intervenir dans sa préparation.

Sa teneur en eau ne doit pas dépasser 5 $^0/_0$, et son degré de finesse doit être tel, qu'elle puisse entièrement passer à travers un tamis de 50 mailles par pouce, mais un tamis de 100 mailles par pouce ne doit en laisser passer qu'un tiers. La valeur de cette substance est de 105 francs environ la tonne, en Ecosse, et de 6,50 marks les 100 kilos, en Allemagne.

La farine de bois est également utilisée dans la fabrication de certaines variétés de linoléum, et cette industrie en consomme, en Angleterre, environ 1,200 tonnes par an. Le produit demandé doit être très finement moulu, bien blanc et fort léger, et les prix varient, selon la qualité, de 87,50 à 75 francs la tonne.

LA CULTURE DE LA VANILLE AU MEXIQUE

(*Journal of the Society of Arts.*)

L'Etat de Vera Cruz a été considéré, jusque dans ces derniers temps, comme seul propice à la culture de la vanille, mais on vient de constater que ce fruit prospère également dans l'état de Tobasco et dans l'isthme de Tehuantepec. La véritable patrie de la vanille, là ou elle croît abondamment à l'état sauvage, est une étroite bande de terre, mesurant environ 30 milles en largeur, 90 milles en longueur et distante de 5 milles de la côte. Le vanillier est une plante grimpante d'un vert brillant, à écorce lisse, molle, transparente. La feuille est épaisse, visqueuse, terminée en pointe aigüe, longue de 6 à 9 pouces et large de 1 1/2 à 2 pouces. La plante est pourvue de

vrilles à l'aide desquelles elle s'attache solidement à son support, et il ne semble pas que ces organes vivent en parasite de l'arbre support. Le temps le plus propice pour planter le vanillier, ou plutôt les boutures, est le mois d'avril ou de mai ; les boutures ont ordinairement une longueur de 2 1/2 à 3 pieds. Le vanillier exige un sol riche, de la chaleur, du vent, de l'ombre et de l'humidité, et il est néccessaire que le sous-sol soit exempt de sable, de peur que l'eau ne soit absorbée, et d'argile, de peur que la plante ne pourrisse, durant la saison des pluies, à cause d'un excès d'eau. Le vanillier doit être planté au pied d'un petit arbre qui lui sert de support, et, à ce point de vue, les arbres à écorce lisse, et qui ne perdent jamais leurs feuilles, conviennent le mieux ; les petits orangers constituent un bon support au vanillier. Un ou deux vanilliers sont plantés au pied d'un arbre, auquel on les attache, au début, à l'aide d'un lien plat, flexible, telle une feuille de cocotier ou une fibre de plantain, parce qu'une corde ronde pourrait blesser la tige si délicate du vanillier.

On doit veiller à ce que la tige et les racines du vanillier soient dérangées aussi peu que possible, condition d'autant plus facile à réaliser que cette plante n'exige ni taille, ni émondage, mais, d'un autre côté, il est de toute nécessité de couper les plantes grimpantes sauvages qui, par leur voisinage, pourraient gêner le développement du vanillier. Une particularité remarquable de ce dernier réside dans le fait que, après trois ou quatre ans de croissance, sa tige commence à dépérir dans le voisinage des racines, et ce dépérissement continue graduellement sur une hauteur de trois ou quatre pieds, cependant que les extrémités de la plante restent vertes et fleurissent. Entre temps, il y a formation, le long de la tige, de petites racines filiformes qui grandissent et finissent par atteindre le sol. Le vanillier commence à produire des fruits dès la troisième année, mais ce n'est que cinq ans après avoir été planté qu'il est en plein développement. En moyenne, chaque arbre produit annuellement 15 à 45 gousses, mais on connaît des cas d'arbres portant simultanément jusqu'à 65 gousses. Les bonnes gousses, bien mûres, n'éprouvent qu'une légère perte de poids à la dessiccation, et c'est ainsi que 5 livres de gousses vertes pèsent, à l'état sec, 4 1/2 livres. Mais les gousses récoltées trop tôt, avant d'avoir atteint leur complète maturité, sont ligneuses et de qualité inférieure, et, de plus, elles sont privées de l'huile essentielle qui communique au fruit son arome particulier. Cet arome, et, en général, toutes les propriétés du fruit, atteignent leur plus haut degré lorsqu'on abandonne la gousse, complètement mûre, à la dessiccation spontanée. Dans ces conditions, l'eau s'évapore très lentement, tandis que l'huile demeure. La vanille du Mexique est principalement exportée aux Etats-Unis, et la valeur de ces exportations atteint annuellement la somme de dix millions de francs.

LE CUIVRE EN BOLIVIE

(Journal of the Society of Arts).

Les gisements de cuivre constituent, en Bolivie, une ligne presque interrompue, allant du sud au nord et longeant la chaîne orientale des Andes. Les seules mines actuellement en exploitations sont situées à Carocaro, sur le plateau élevé de Titicaca. Le cuivre s'y trouve, en abondance, à l'état natif, affectant plusieurs états depuis les grains microscopiques jusqu'aux grosses masses pesant plusieurs tonnes. Malheureusement, le travail y est fait de la manière la plus primitive et la plus grossière, et, comme il n'existe que deux fourneaux, il n'est guère possible d'opérer la fusion des minerais cuprifères sur une grande échelle. Le minerai est concassé avec des marteaux, broyé dans des concasseurs, actionnés par l'eau, ou, plus souvent, à la main, lavé et desséché, soit à l'air libre, soit dans un appareil dessicateur. Ce minerai renferme au moins 70 °/₀ de cuivre. En 1897, la quantité extraite était représentée par 2 912 566 kilogrammes. Le gouvernement bolivien frappe un quintal espagnol de minerai d'une taxe de 45 centimes, et le prix net d'un quintal de cuivre à Carocaro, est de 15 francs.

LA PRODUCTION

DE L'OR AUX ILES PHILIPPINES

(Journal of the Society of Arts).

On trouve l'or dans un très grand nombre de localités de l'archipel de la Malaisie, depuis les confins septentrionaux de l'île de Luçon jusqu'aux régions centrales de l'île de Mindanas. Dans la plupart des cas, on le rencontre dans les cours d'eau ou bien dans des dépôts d'origine sédimentaire. On ne possède aucune donnée certaine sur la richesse de ces placers, dont il existe un grand nombre dans la partie septentrionale de l'île de Luçon, dans la province d'Alva. De plus, le gravier de l'Alva, grand fleuve, est fortement aurifère. A Lapanto, on rencontre des veines de quartz aurifère et du gravier aurifère ; à Benguet, le gravier de l'Aguo charrie de l'or, et ce métal existe également dans la province de Bontoc et à Nueva-Ecija, mais c'est la province de Carnarines Norte qui est le principal centre de production de l'or. Ici, les villes de Mambulao, de Paracale et de Labo sont bien connues, à ce point de vue, et Diashe, géologue allemand renommé, rapporte que lors de sa visite à ces localités, il y a près de 25 ans, 700 indigènes étaient occupés à exploiter de riches veines de quartz. A Paracale, il y a une séries de veines parallèles, dont l'une, large de 20 pieds, fournit un produit renfermant, dit-on, 38 onces d'or par tonne. A côté de ces localités, il y en a d'autres encore, dans la même province, où les indigènes s'occupent de l'extraction de l'or. Les îles de Mindoro, Catanduanes, Sibuyan, Simar, Pinay, Zebu et Bohrl renferment

également des gisements d'or, mais toute donnée certaine manque à ce sujet. A l'extrémité méridionale de la petite île de Panaon, il existe des veines de quartz aurifère, et l'une de ces veines a été un peu exploitée ; elle a une épaisseur de six pieds et avait fourni 25 à 29 onces par tonne de minerai. L'île de Mindanao possède deux gisements aurifères bien connus, dont l'un dans la province de Surigao, et l'autre dans la province de Misamis. Dans le voisinage d'Impenan, sur le golfe de Macajalar, se trouve, paraît-il, sur une distance de plusieurs kilomètres carrés, un gravier charriant de grandes quantités d'or, accompagné de platine. Ce district fournit 150 onces par mois, et tout le travail est fait par les indigènes à l'aide d'instruments fort primitifs.

L'INDUSTRIE TEXTILE AU JAPON

Journal of the Society of Arts.

L'industrie textile du Japon n'est pas limitée à certaines localités, mais elle est répandue dans tout le pays. Le rouet isolé, jadis presque exclusivement employé, est de plus en plus supplanté par les grands établissements pourvus d'un matériel mécanique perfectionné. Plus de 1 000 000 de broches sont actuellement en œuvre, et les 47 filatures du Japon ont produit, l'année dernière, 650 000 balles de fil, de 400 livres chacune. Il est probable que 200 000 balles seront exportées, dans le courant de cette année, en Chine, et la demande locale sera presque entièrement couverte par les 450 000 balles restantes. A côté de ces grandes filatures, il existe, au Japon, 600 000 métiers à la main nécessitant le travail de 89 000 femmes et de 50 000 hommes.

La plus importante soierie japonaise est celle de Kyoto Oriunno Kaiska à Kyoto. Les machines employées ont été importées de France, et quoique l'industrie de la soie soit ici de création toute récente, la soie japonaise a déjà atteint un degré de perfectionnement très avancé. En 1897, le Japon a exporté des soieries pour la somme de 34 100 000 francs.

L'industrie lainière est toute récente et peu considérable encore, car 13 % seulement des produits de laine employés au Japon sont fabriqués dans le pays même ; la matière première est importée de Chine, d'Australie et de Londres. Les quatre laineries japonaises sont établies à Osaka et à Tokio, dont l'une appartient au gouvernement impérial et couvre les besoins de la marine et de l'armée. En général, les produits de bonne qualité sont importés de l'étranger, l'industrie japonaise ne jetant sur le marché que des marchandises de qualité moyenne.

Presque tout le matériel mécanique de l'industrie textile du Japon vient encore d'Angleterre, mais certaines machines sont déjà fabriquées dans le pays même ; la France et l'Allemagne fournissent la presque totalité des machines employées pour la fabrication de la soie et de la laine.

LA VITICULTURE EN ESPAGNE

Journal of the Society of Arts.

En 1898, la vendange dans le district de Cadix, y compris Xerez, Port Sainte Marie, Chiclana a été des plus mauvaises, non seulement au point de vue de la quantité, mais aussi au point de vue de la qualité du produit récolté, bien que le moût fût moins mauvais qu'on n'avait supposé. La récolte diminue de plus en plus, ce qui est dû aux ravages du phylloxéra, qui semble avoir même infesté la vigne des terrains sablonneux, jusqu'ici à l'abri de ce terrible fléau. C'est ainsi, par exemple, qu'un vignoble qui produisait toujours 250 fûts de 500 litres, n'a donné, en 1898, que 70 fûts ; un autre a fourni 15 fûts contre 120, en 1897, et un troisième a à peine produit 34 fûts, contre 115, en 1897, et 138, en 1896.

Dans le but de lutter contre les ravages du phylloxéra, un grand nombre de propriétaires de vignobles ont décidé de greffer les principales tiges de leurs vignes sur le tronc des vignes américaines. Déjà l'année précédente, quelques vignerons ont tenté cette expérience et les résultats obtenus ont été très satisfaisants, d'autant plus que, par ce procédé, la vigne espagnole ne perd rien de ses propriétés originales et que, bien plus, la quantité de moût a été plus forte. Malheureusement, l'application de ce remède nécessite de grands sacrifices pécuniaires, et bien des propriétaires de vignobles ne sont point à même d'y avoir recours. Aucun autre remède ne semble être aussi efficace, et il est probable qu'il sera adopté partout, de peur que le vin de Xérès ne disparaisse totalement, dans un avenir très rapproché. Il est étrange que ce soient précisément les meilleurs plants qui soient attaqués, tandis que les vignes, produisant du mauvais vin demeurent intactes. Dans le district de Xerez seul, sur 8 000 hectares en culture, 5 000 hectares au moins sont ravagés.

LE COMMERCE DE PRODUITS CHIMIQUES AU JAPON

(Japan Gazette).

Les importations de la soude ont atteint, pendant les six premiers mois de l'année 1898, la valeur de 507 940 francs.

La grande industrie chimique a fait, au Japon, de grands progrès, dans ces derniers temps. Le chlorure de chaux est produit en quantité suffisante pour couvrir complètement la demande locale, mais il ne constitue pas encore un produit d'exportation. La fabrication de la soude caustique est encore très restreinte, et c'est à peine si elle parvient à satisfaire au tiers de la demande locale, le reste devant être importé de l'étranger. Ces importations, pendant les six dernières années, ont été, suivant les données statistiques officielles, les suivantes :

Années	Quantité	Valeur
	Catties (1)	Francs
1892	4,797,150	430,795
1893	5,005,582	479,140
1894	4,622,642	511,610
1895	5,855,175	582,660
1896	2,734,118	209,815
1897	6,656,185	571,685

La grande augmentation en 1897 est due à ce que l'Osaka Alkali Company, qui avait fourni la plus grande partie de la demande locale, a été obligée de suspendre la fabrication de la soude caustique, par suite de la hausse des matières premières et l'impossibilité de soutenir la concurrence étrangère.

Il y a actuellement, au Japon, 18 fabriques d'acide sulfurique qui, non seulement parviennent à couvrir toute la demande locale (estimée à 125 000 000 de livres), mais exportent même 1 352 085 catties (en 1897).

L'importation de drogues et de produits pharmaceutiques a monté de 2 071 115 yens en 1892, à 3 810 714 yens en 1897.

LES EXPORTATIONS

DE PRODUITS CHIMIQUES ALLEMANDS

(*Chemist and Druggist*).

L'industrie chimique allemande a augmenté ses exportations, pendant la dernière année, de 86 000 000 marks. Trois produits surtout ont largement contribué à cette augmentation, savoir : les couleurs d'aniline, 74 900 000 marks, contre 67 000 000 en 1897 ; le chlorure de potassium, 13 600 000 marks, contre 11 400 000, en 1897 ; la glycérine raffinée, 6 100 000 marks, contre β 300 000 en 1897.

QUELQUES VERNIS UTILES

(*The Photogram*)

Un grand nombre de formules de vernis sont employées par les photographes, vernis dont les uns sont bons, dont les autres laissent beaucoup à désirer. Voici quelques formules fort utiles qui, toutes ont été essayées au point de vue de leur efficacité et qui remplissent pleinement le but cherché.

Vernis dur pour négatifs. — Avant l'application du vernis, la plaque doit être modérément chauffée, à tel point qu'elle commence à brûler les doigts.

Shellac orangé	1 once
Gomme sandaraque	1 once
Baume de Canada	30 grains
Alcool méthylique	8 onces

Mettre les différentes substances dans une fiole et agiter fréquemment jusqu'à complète dissolution.

(1) 1 catty = 1,31 livre anglaise.

Filtrer à deux reprises différentes. Le vernis est prêt à l'usage.

Vernis froid pour négatifs. — L'application de ce vernis n'exige pas un chauffage préalable de la plaque. Il est composé de :

Gomme Dammar	40 grains
Benzine	1 once

Filtrer et appliquer à froid. Il est cependant bon de chauffer la plaque un peu pour chasser l'humidité.

Vernis mat. — Les formules suivantes sont très bonnes.

1. Gomme mastic	20 grains
Gomme sandaraque	90 grains
Ether	2 onces
Benzine	1 once
2. Gomme sandaraque	6 grains
Shellac	40 grains
Gomme mastic	40 grains
Ether	12 drachmes
Benzine	1 drachme

Pour que ces vernis fournissent, en se desséchant, une surface parfaitement mate, il faut que la plaque à recouvrir soit aussi froide que possible.

Vernis coloré. — Ce vernis peut être obtenu par addition, à un vernis, d'une solution alcoolique saturée de vert malachite soluble dans l'alcool, en quantité suffisante pour obtenir la teinte voulue.

Vernis à retoucher. — Une très bonne formule est composée de :

Gomme sandaraque	400 grains
Huile de ricin	80 grains
Alcool	6 onces

Voici encore une très bonne composition :

Gomme Dammar	70 grains
Résine	360 grains
Térébenthine	4 onces

La recette suivante est aussi très bonne :

Gomme Dammar	40 grains
Baume de Canada	20 grains
Térébenthine	4 onces

Vernis pour cartes, plans, dessins, etc. — Recouvrir l'objet à vernir d'une couche d'une solution chaude de gélatine, obtenue en dissolvant 1 partie de gélatine dans 10 parties d'eau. Après complète dessication, appliquer le vernis suivant :

Baume de Canada	1 once
Térébenthine	2 onces

L'INDUSTRIE DU CIMENT PORTLAND

(*Association of Engienering Societies*).

Le tableau ci-dessous indique, en unités pour cent, la production de ciment Portland, des différents pays :

1. Allemagne	38,4
2. Angleterre	23,7
3. France	8,6
4. États-Unis	6,6
5. Belgique	6,4
6. Russie	5,7
7. Autriche	2,9
8. Italie	2,3
9. Suède et Norvège	1,4
10. Danemark	1,1
11. Autres pays	2,9

LA POTASSE AU CANADA

(Canadian Journal of Commerce).

Le Canada produit une quantité considérable de potasse. Quoique la découverte d'une mine de potasse, en Allemagne, ait diminué la demande de produits dérivés des cendres de bois, cette dernière variété est néanmoins encore largement utllisée pour la fabrication du savon. Voici, à ce sujet, la quantité de barils exportés pendant les cinq dernières années.

	1894	1895	1896	1897	1898
Potasse brute.	1 936	1 904	1 964	1 404	1 080
Potasse perlée	224	415	415	176	243
Total	2 160	2319	2259	1 580	1 323

La diminution des deux dernières années est principalement due aux manœuvres frauduleuses auxquelles on soumettait tant le produit brut que le produit raffiné. La potasse est surtout détériorée par une addition de sel, et elle est tellement sensible à ce corps, que la marchandise, produite à l'aide de plantes croissant dans un sol humide riche en sel, se décompose rapidement. Comme les producteurs canadiens pratiquent, sur une grande échelle, cette adultération, la potasse de ce pays, autrefois si renommée, a perdu sa bonne réputation, et ce fait a eu pour corollaire la diminution sensible des exportations.

LA CULTURE DU TABAC EN CHINE

(Journal of the Society of Arts).

Le tabac est cultivé dans toute la province de Szechuen, mais tout particulièrement dans les districts de Pe-shan Tsien et de Kin-t'ang Tsen. La plante y atteint une hauteur de 2 1/2 à 3 pieds, et c'est en novembre et en décembre qu'a lieu l'ensemencement. Le sol ne doit pas être bien riche, et l'on choisit ordinairement un terrain qui n'a pas servi à la culture de céréales. Il y a, annuellement, trois récoltes : la première a lieu six mois après l'ensemencement, la seconde vingt jours plus tard, et la troisième vingt jours après la seconde. La plante coupée est suspendue, pendant une quinzaine de jours, dans un endroit couvert, mais permettant un renouvellement fréquent de l'air ; de cette manière, le tabac est rapidement desséché. Il est alors réuni en bottes de 70 à 80 catties (93 à 106 livres). On accorde à la feuille provenant de Kin-t'-Tsien un peu plus de soins. Après séchage, elle est soumise à l'action d'une presse et constitue alors un produit beaucoup plus agréable au goût que les autres variétés de tabac que l'on trouve dans le commerce. Il est réuni en bottes de 40 à 50 catties (53 à 66 livres). Les feuilles sont alors exposées à l'action de la rosée, pendant plusieurs nuits, trempées dans un bain de teinture et desséchées de nouveau, avant d'être livrées au commerce.

LA PRODUCTION DE PHOSPHATE

AUX ETATS-UNIS

(American Fertilizer).

Le tableau ci-dessous indique, en tonnes de 2 240 livres, la production de phosphates, aux Etats-Unis, pendant les quatre dernières années.

État	1895	1896	1897	1898
Caroline du Sud	515 734	314 360	323 040	401 049
Floride	530 356	498 400	561 431	554 218
Tennessee	45 078	42 911	121 251	272 191
Caroline du Nord	7 500	7 000	7 000	2 200
Pensylvanie			1 600	2 100
Total	1 098 668	862 671	1 014 322	1 231 758

Les exportations de la Floride ont atteint, en 1898, 360505 tonnes de phosphate en roche, contre 350277 en 1897, et 193713 tonnes de phosphate en galets, contre 211154 en 1897. L'exportation globale de 1898 a été de 430993 tonnes, contre 436472 en 1897. Le produit de la Caroline du Sud a été principalement utilisé par la consommation locale, et les exportations, vers le Royaume-Unis surtout, n'ont été que de 54071 tonnes, contre 65 828 en 1897.



LES

FILATURES DE JUTE ET DE CHANVRE

AUX INDES

(Journal of the Society of Arts).

Les Indes possédaient, à la fin de 1897-98, trente-trois filatures de jute et une filature de chanvre, établissements qui employaient journellement 95 930 personnes, soit 62 247 hommes, 17 000 femmes, 5 740 adolescents et 10 853 enfants. Ces filatures étaient pourvues de 13 615 métiers et 274 907 broches. Tous ces établissements, sauf deux, sont concentrés dans le Bengale, et la plupart sont situés dans le voisinage de Calcutta ; un seul se trouve dans le territoire français de Chandernagor. Des deux usines établies ailleurs, l'une, petite filature travaillant le chanvre, se trouve à Vizagapatam, et l'autre à Carvapore.

Le tableau ci-dessous permet de se rendre compte des progrès réalisés par les industries en question, pendant les dix dernières années.

Années	Filatures	Métiers	Broches	Personnes employées
1888-89	26	7819	152 667	59 722
1889-90	27	8 104	158 326	60 630
1890-91	27	8 204	164 265	62 739
1891-92	27	8 695	174 156	66 333
1892-93	37	8 976	181 172	67 291
1893-94	28	9 590	192 688	69 179
1894-95	29	10 048	201 217	75 157
1895-96	29	10 579	216 139	78 889
1896-97	32	12 784	258 154	92 269
1897-98	35	13 615	334 907	95 930

INDIGO ARTIFICIEL ET NATUREL

(*The Journal of the Franklin Institute*).

La production d'indigo artificiel par la Badische Anilin und Soda Fabrik a très fortement ému l'industrie textile, et a, plus que jamais, attiré l'attention des chimistes sur la composition et les propriétés de l'indigo naturel.

Il est admis que l'indigo naturel renferme toujours, à côté de l'indigotine et de matières minérales, de l'indirubine, de l'indigo brun et de l'indigo-gluten. Mais comme l'indigo synthétique est uniquement constitué par de l'indigotine pure, il est important de constater le rôle joué, dans la teinture, par les différents constituants de l'indigo naturel, de manière à pouvoir comparer la valeur des deux produits.

Les recherches approfondies de Schwarzenberg et Schwartz sur l'indigo naturel semblent établir les faits suivants.

1. La majeure partie de l'indigo-gluten entre en solution dans la cuve, une petite quantité seulement se retrouve dans le dépôt. Ce constituant du produit naturel ne prend aucune part à la teinture ;

2. L'indigo brun forme, avec la chaux, un corps insoluble et reste, par conséquent, dans le dépôt. Ce constituant également ne produit aucun effet sur la teinte ;

3. L'indirubine possède des propriétés tinctoriales, mais ce corps n'augmente point la force ni le brillant de la nuance obtenue. Ces conclusions du travail des auteurs précités viennent d'être pleinement confirmées par la Badische Anilin und Soda-Fabrik. Ces établissements déclarent que la laine teinte au moyen de leur indigotine artificielle résiste au frottement et au lavage aussi bien, sinon à un degré quelque peu supérieur, que celle traitée par l'indigo naturel.

La fabrique en question prétend être à même de produire également de l'indirubine synthétique.

L'ACÉTYLÈNE COMME FORCE MOTRICE

(*Dinglers Polytechnischer Journal*).

La plus grande difficulté qui s'opposait à l'application de l'acétylène comme force motrice était due à la difficulté d'obtenir, sans danger, une flamme non éclairante, preuve d'une complète combustion. Cette difficulté vient d'être surmontée par un procédé nouveau, dû à une des fabriques d'acétylène de Berlin.

Ce gaz est actuellement employé, pour la production de force motrice, de la même manière que le gaz de houille ordinaire ou le gaz à l'eau.

Pour obtenir le maximum d'énergie, le gaz doit être mélangé avec de l'air en proportions définies, et il paraît que la force développée par l'explosion de l'acétylène, complètement brûlé dans le cylindre, est plus grande que celle obtenue avec le gaz à l'eau.

L'ACÉTYLÈNE A BAYONNE

L'éclairage à l'acétylène vient d'être adopté par plusieurs établissements industriels de Bayonne. Le carbure employé est, pour la majeure partie, importé d'Amérique et de Suisse et coûte environ 50 francs les 100 kilogrammes. Cependant plusieurs fabriques de carbure sont déjà en voie de construction dans le voisinage de Lourdes, ce qui amènera certainement une réduction de prix.

Le propriétaire d'une forêt de pins, ayant fait récemment des essais avec l'acétylène, a constaté qu'en mélangeant ce gaz avec de l'huile de résine, il devient beaucoup moins explosible et dégage en brûlant, une odeur fort agréable.

LA BERGAMOTE CALABRAISE

(*Journal of the Society of Arts*).

De grands efforts sont faits en vue d'assurer la pureté de l'essence de bergamote, qui, constituant un important article d'exportation des Calabres, entre dans la composition d'un grand nombre de parfums. Il s'agit surtout de connaître la proportion de la substance appelée acetato di liniale qui forme le principe actif et odorant de l'essence en question. Fréquemment, l'essence de bergamote est falsifiée par l'essence de citron, et c'est pourquoi la Chambre de Commerce de Reggio avait chargé l'Ecole d'Agriculture de Palerme de faire une étude approfondie de l'essence de bergamote. Le problème à résoudre était de trouver une méthode permettant de déceler les falsifications, et, en deuxième lieu de constater si le parfum de l'essence de bergamote est dû exclusivement au liniale qu'elle renferme. Les réponses données n'étaient point satisfaisantes ; les méthodes de recherches proposées, tel que l'examen à la lumière polarisée, ne sont pas assez simples et nécessitent un outillage spécial d'un maniement difficile. Au mois d'août 1897, le parlement italien avait voté une loi concernant les falsifications des essences, y compris le sumac et d'autres produits analogues, mais en ce qui concerne l'essence de bergamote, cette loi est restée lettre morte, par suite de la difficulté de constater une falsification de cette substance.

En 1896, les exportations de bergamote calabraise se sont élevées à 180 835 kilogrammes et le kilogramme valait environ 15 fr. 50. C'est un prix bien bas, car, en 1891, le kilogramme valait 28 fr. 50, et, prenant la moyenne des dix dernières années, le prix est représenté par 19 francs. L'essence de citron coûte environ six francs, l'essence d'orange atteint à peu près le même prix, de sorte que ces essences inférieures sont largement employées à falsifier l'essence de bergamote, et cela impunément, par suite de l'impossibilité de constater leur présence avec certitude.

Il est étrange que le commerce des parfums n'ait jamais dirigé ses regards sur l'Italie méridionale. Les orangers et les citronniers, entourés de tant de soins

dans la France méridionale, meurent et pourrissent ici, faute de soins, les rosiers et autres plantes odorantes y abondent ; la bergamote, base de tant de parfums, y croît à profusion, de sorte que ce pays est tout indiqué pour couvrir les besoins des fabricants de parfums et de savons de toilette.

LES BREVETS ANGLAIS EN 1898.

(*Engineering and Mining Journal*).

Le nombre de brevets accordés, en 1898, par le gouvernement anglais, a été approximativement de 27639, contre 30958 en 1897. Ce nombre se répartit de la manière suivante : procédés chimiques, 490 ; appareils de chimie, 133 ; procédés électro-chimiques 50 ; appareils d'électro-chimie, 30 ; huiles et graisses, 32 ; matières explosives, 19 ; couleurs et matières colorantes, 20 ; savons, 23 ; hygiène, 12 ; chauffage, 10 ; engrais chimiques, 8 ; matières désincrustantes, 6 ; pierres artificielles, 3.

GLAÇURES EXEMPTES DE PLOMB

(*The Times*).

Les professeurs Thorpe et Oliver ayant visité les principales fabriques de porcelaine et de faïence et autres établissements analogues de l'Angleterre et du continent européen, font remarquer, dans leur rapport tout récent, que, depuis leur précédente enquête en 1893, aucun progrès réel n'a été réalisé pour préserver les ouvriers des industries en question contre l'empoisonnement par le plomb. C'est ainsi qu'en 1898, 4,9 % des ouvriers ont été atteints par le terrible mal, et même, parmi les femmes, la proportion était plus forte encore, soit 12,4 %. En ce qui concerne l'emploi de glaçures exemptes de plomb, les essais, disent les rapporteurs, n'ont été satisfaisants que dans un nombre restreint de cas, parce que, en général, l'application de ces glaçures est assez difficile. Cependant, dans ces six derniers mois, certains industriels ont fait des efforts louables pour substituer les glaçures exemptes de plomb aux anciennes glaçures de plomb, et les auteurs précités sont d'avis qu'il sera certainement possible, dans un avenir plus ou moins prochain, de produire des glaçures exemptes de plomb, possédant un éclat suffisant, un grand pouvoir couvrant et une forte résistance.

Les rapporteurs préconisent l'exclusion des femmes de certains ateliers et recommandent l'adoption de mesures énergiques pour empêcher l'absorption du plomb par la peau, pendant l'opération du vernissage.

Dans les établissements continentaux, les ouvriers sont munis de gants en caoutchouc, recouvrant le bras jusqu'au delà du coude, ou bien les produits à vernir sont maintenus au moyen de pinces, tandis qu'en Angleterre les ouvriers enfoncent mains et bras dans la matière à glaçure.

Les auteurs confirment que les femmes et les jeunes gens des deux sexes sont plus exposés aux atteintes du saturnisme que les hommes ; aussi, dans certains établissements de Belgique et de Paris, les femmes, et tout particulièrement les femmes enceintes, ne sont pas admises, vu l'effet désastreux qu'exerce le plomb sur les fonctions génératrices. Il est donc de toute nécessité de restreindre le travail des femmes dans cette branche de l'industrie.

BIBLIOGRAPHIE

Les Médicaments chimiques, par Léon Prunier, pharmacien en chef des hôpitaux de Paris, professeur de pharmacie chimique à l'École supérieure de pharmacie, membre de l'Académie de médecine. 2 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte. — Masson et Cie, éditeurs. Prix : 30 fr.

Nous avons déjà rendu compte, lors de son apparition, du tome Ier de cet important ouvrage, consacré aux *Composés minéraux*. L'auteur complète aujourd'hui son œuvre par un tome II, consacré aux *Composés organiques*, et qui forme un fort volume grand in-8° illustré de figures dans le texte. Cet ouvrage, aujourd'hui complet, n'est point un traité de chimie, pas plus qu'un traité de pharmacologie, et moins encore un formulaire ou un manuel. C'est un résumé technique et professionnel, dans lequel médecins, pharmaciens ou étudiants trouveront, rassemblés et coordonnés, les documents dispersés un peu partout, qui peuvent intéresser l'étude chimique des médicaments. M. Prunier a groupé les nombreux médicaments chimiquement définis en consacrant à chacun d'eux une monographie plus ou moins condensée, mais avant tout, rédigée au point de vue professionnel. C'est un ouvrage appelé à rendre de grands services ; c'est le premier qui ait été conçu dans cet esprit pratique, et M. Prunier était tout désigné pour le réaliser avec cette unité de vue et avec sa valeur technologique.

Dans le tome II, on trouvera, à côté d'expériences inédites en assez grand nombre, quelques discussions ou aperçus concernant certains médicaments anciens ou nouveaux, ou encore des remaniements de groupes de corps, modifiés dans leur composition et leurs relations générales. Les développements en question, donnés parce qu'ils peuvent intéresser le côté professionnel, ont surtout pour but d'appeler la discussion et d'engager à instituer les expériences auxquelles, en pareille matière, le dernier mot appartient de droit.

On a pris soin de maintenir, au commencement de la description de chaque corps particulier, la formule en équivalents à la suite de la formule en atomes, ce qui peut se faire sans gêner ou ralentir en quoi que ce soit l'exposé contenu dans le texte lui-même. D'autre part, comme cadre et comme méthode, les descriptions sont restées conformes au plan suivi dans le premier volume. Pour les composés organiques, comme pour les composés minéraux, elles reposent sur la classification par fonctions chimiques qui constitue l'assise fondamentale.

Chimie végétale et agricole, par M. Berthelot, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, Professeur au Collège de France. 4 volumes in-8°, avec figures. (Masson et Cie, éditeurs), 36 francs.

Cet ouvrage renferme l'ensemble des recherches poursuivies depuis seize ans dans le laboratoire de chimie végétale de Meudon, en vue de poursuivre des problèmes relatifs à la chimie biologique, étroitement liée avec la synthèse chimique d'une part, et avec la chimie agricole d'autre part. C'est une œuvre personnelle et originale.

Le tome Ier traite de la *fixation de l'azote libre sur la terre et sur les végétaux*, question controversée depuis un siècle, et à laquelle l'auteur a apporté des solutions et une doctrine définitive. Les expériences exposées dans ce volume démontrent, en effet, cette fixation par deux voies différentes : fixation électrique opérée sous l'influence de l'électricité atmosphérique silencieuse, et fixation microbienne opérée sous l'influence des microorganismes contenus dans le sol. Sous cette double influence, l'azote devient actif et entre dans la constitution des plantes et des êtres même.

Le tome II est consacré à l'étude de la *marche générale de la végétation*, et à la détermination de l'équation chimique d'une plante annuelle, depuis son ensemencement jusqu'à sa mort. Il se termine par l'examen des relations entre les énergies chimiques et les énergies lumineuses.

Dans le tome III sont exposées les *recherches spéciales sur la végétation* : présence et distribution du soufre, du phosphore, de la fibre ; existence et formation des azotates, recherches sur les acides oxalique et carbonique, sur les transformations chimiques des sucres, enfin étude sur les principes oxydables doués de propriétés oxydantes, principes qui jouent un rôle essentiel en chimie physiologique.

Le tome IV comprend deux parties distinctes : une générale relative à la terre végétale, à l'analyse et au

dosage de ses divers éléments, à l'examen des principes organiques qui la constituent et de leurs relations avec l'ammoniaque atmosphérique ; l'autre spéciale, concernant la formation des éthers et du bouquet des vins, leur oxydate, leur changement annuel, le dosage de l'acide tartrique, etc.

Cent vingt exercices de chimie pratique, décrits d'après les textes originaux et les notes de laboratoire et choisis pour former des chimistes, par Armand Gautier, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, et J. Albahary, Doct. Phil., des laboratoires de E. Fischer et A. Gautier, 1 vol. petit in-8°, avec figures dans le texte, cartonné toile (Masson et Cie, éditeurs), 3 francs.

Ce petit ouvrage a pour but de former au métier de chimiste ceux qui ont déjà quelque habitude du laboratoire. Il consiste en une suite de préparations, ou exercices, empruntés aux diverses branches de la science. Mais ces exercices, toujours décrits avec détail d'après les textes des auteurs originaux ou la pratique du laboratoire, sont suffisamment précisés pour que l'élève puisse les exécuter pour ainsi dire sans maître, et leur choix est tel qu'il permet d'aborder successivement les sujets les plus intéressants et les plus délicats de la chimie minérale, organique et biologique. Les préparations décrites visent généralement l'obtention de corps purs ou difficiles à produire ; elles sont donc quelquefois assez compliquées, et la facilité relative de leur exécution, aussi bien que le profit qui en résulte pour l'élève, ne peut résulter que du choix des sujets, de leur graduation et des détails où les auteurs entrent pour assurer le succès des préparations.

Ce livre n'a pas, d'ailleurs, pour seul objectif de faire entrer l'élève dans le secret de la fabrication pratique des corps ; il tend aussi à faire saisir à l'esprit leurs relations théoriques. C'est à la fois un guide de laboratoire et un éducateur méthodique. En le suivant pas à pas, un bon étudiant peut facilement, en une année, se former comme chimiste praticien, et prendre une idée très complète des principales synthèses de la chimie, des méthodes qu'elle met en œuvre, et de l'analyse immédiate.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

REPRODUCTION D'ARTICLES

On lisait il y a quelque temps ce qui suit :

M. Souviron, directeur du *Journal des Conseillers Municipaux*, s'était plaint de la reproduction d'articles administratifs faite sans indication d'origine par le *Courrier d'Etat*, dont M. Daniel est le gérant.

La 9e chambre avait condamné M. Daniel à 100 francs d'amende et à 200 francs de dommages-intérêts et ordonné l'insertion du jugement dans cinq journaux.

M. Daniel a interjeté appel. Il soutenait devant la cour que cette reproduction était conforme aux traditions de la presse ; mais la Cour a confirmé la décision des premiers juges.

Ce fait divers, que nous avions mis de côté à seule fin de le servir un jour à ceux qui pillent sans vergogne le *Moniteur* ou le *Mercure* sans jamais les citer, devra leur servir d'avertissement.

Il y a quelques années (1892), un de nos collaborateurs, M. Trillat, publia pour le *Moniteur Scientifique* une série d'articles sous le titre de « Antiseptiques et produits médicinaux dérivés du goudron de houille ». Cela formait 46 pages du *Moniteur*. Or le rédacteur en chef (mort depuis) d'un journal récemment fondé à cette époque, non-seulement reproduisit intégralement cette série d'articles sans citer le *Moniteur*, mais il suppprima par la même occasion le *nom de l'auteur des articles*.

Nous sommes décidé à faire poursuivre ces cambrioleurs de la presse scientifique, qui, ne sachant aucune langue étrangère, empruntent des traductions toutes faites et coûteuses, sans se demander si elles ne sont pas abrégées, ce qui nous permettra facilement de les prendre en flagrant délit.

Nous rappelons l'avis qui figure sur la couverture du *Moniteur* :

« La reproduction des articles sans indication de la source est interdite ».

Dr G. Q.

RECHERCHE DES BACILLES
SUSPECTS DANS LES EAUX D'ALIMENTATION

Au moment où chacun de nos lecteurs peut avoir à vérifier la qualité d'une eau potable, nous ne pouvons mieux faire que de lui mettre sous les yeux les méthodes suivantes, que donnent MM. Baucher et Dommergue dans leur excellent *Traité d'analyse chimique et microbienne des eaux d'alimentation* (1).

La recherche des bacilles suspects se borne, en général, à celle du coli-bacille et du bacille typhique ; mais pour bien comprendre ce qui va suivre, il nous paraît indispensable de résumer les principaux caractères de ces deux bacilles en insistant sur ceux qui sont utilisés pour caractériser leur présence dans les eaux.

(1) Imprimerie Levé, 17, rue Cassette, Paris.

Bacterium-coli. — Le bacterium-coli est le bacille qu'on doit toujours se proposer d'isoler quand on a en vue de démontrer la contamination d'une eau par des matières fécales. Ses colonies de surface sont assez caractéristiques. Il est doué de réactions microbiologiques assez spéciales ; et ses cultures présentent des caractères chimiques faciles à apprécier.

On en a peut-être un peu abusé dans ces dernières années ; et actuellement, il serait impossible et même inutile de retirer de la consommation toutes les eaux dans lesquelles on l'a signalé. Ce bacille offre, en effet, une gamme de virulences très variées dont on n'a guère tenu compte dans les analyses antérieures ; et nos expériences personnelles nous permettent d'avancer qu'il vit heureusement le plus souvent dans l'eau, à l'état d'espèce banale.

Pendant le cours de recherches antérieures faites à l'hôpital maritime de Cherbourg, en 1893 et 1894, sur la bactériologie des selles dans la dysenterie nostras épidémique (1) et la dysenterie chronique endémique des pays chauds (2), il nous est arrivé de faire plusieurs fois les expériences comparatives suivantes qui toujours se reproduisaient dans le même ordre :

L'ensemencement de selles d'un intestin malade, délayées dans l'eau distillée stérilisée, donnaient, sur plaques de gélatine à 22°, des colonies qui apparaissaient souvent en moins de 24 heures, en donnant rapidement des cultures très vigoureuses et très caractéristiques. L'ensemencement de selles provenant d'un intestin d'homme sain, ne donnait de colonies nettement visibles qu'au bout de 36 heures, et beaucoup moins développées. Enfin, l'ensemencement de l'eau d'alimentation de la ville de Cherbourg, provenant d'une rivière encaissée, qui reçoit constamment l'eau des prairies qui la bordent engraissées par des tonneaux de vidange ; ne donnait qu'au bout de 48 heures des colonies qui restaient très discrètes. Ces colonies provenant de coli bacilles qui avaient subi les atteintes de la concurrence vitale dans l'épuration des eaux, ne possédaient qu'une virulence très atténuée. La population native de Cherbourg, qui a acquis une sorte d'immunité par l'usage prolongé de cette eau, est, en général, très peu éprouvée ; mais il n'en est malheureusement pas toujours de même de l'élément étranger représenté surtout par la garnison.

Le bacterium coli est extrêmement répandu chez l'homme et les animaux. On le trouve dans toutes les poussières, le sol, les eaux. En devenant virulent, il donne des entérites ; et on l'a même accusé de pouvoir déterminer à lui seul le choléra nostras ; mais il est probable que le bacille virgule avait échappé au début. On le trouve presque à l'état de pureté dans les selles des très jeunes enfants.

C'est un bacille à bouts arrondis dans les cultures jeunes, mais qui s'allonge dans les vieilles cultures. Isolé par Escherch en 1894.

Sur gélatine qu'il ne liquéfie pas, il donne en sur-

(1) *Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie*, octobre 1893.

(2) *Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie*, avril 1894.

face des colonies en plaques minces, à contours festonnés, à surface rayée, prenant un éclat resplendissant quand l'éclairage est suffisant. Les colonies profondes n'ont rien de caractéristique. Il trouble rapidement le bouillon en lui communiquant une odeur spéciale désagréable, et y donne des dégagements gazeux surtout vers 37°. Sur gélose, il donne une couche muqueuse, et sur pomme de terre une culture épaisse d'abord blanche, puis jaune, puis brune.

Une culture fraîche, examinée en goutte pendante, montre le bacille mobile, ce qui indique la présence de cils. Pour voir ces cils qui sont généralement au nombre de huit, il faut prendre les microbes sur une culture très jeune de quelques heures seulement sur gélose. Ce bacille qui est très facile à colorer par toutes les couleurs basiques d'aniline, coagule le lait en transformant la lactose en acide lactique droit. Il ne prend pas le Gram (1).

Injecté aux animaux, il donne des accidents variables suivant sa virulence. Le sérum des animaux immunisés possède à petites doses des propriétés agglomérantes sur la plupart des races de bact. coli.

Bacille typhique. — Découvert et étudié par Eberth en 1872, 1880 et 1881, Etudié plus complètement par Gaffky, en 1884 : d'où le nom d'Eberth-Gaffky qu'on lui donne quelquefois.

Le bacille typhique présente généralement la forme ovalaire. Dans les cultures, les bacilles sont en navette au moins au début, et se colorent surtout aux extrémités en laissant un espace clair au centre. Dans quelques cas, l'espace clair est à une extrémité ; mais il ne faut pas prendre cette disposition pour une spore, car ce bacille ne donne pas d'endospores. Dans les vieilles cultures qui s'acidifient, le bacille devient parfois très long par suite d'articles qui s'ajoutent bout à bout. C'est un bacille très mobile, à mobilité très visible surtout en goutte pendante. Il est, par conséquent, muni de cils, et cela au nombre de 8 à 16 qui tombent en vieillissant. Très facile à colorer par les couleurs basiques d'aniline. Ne prend pas le Gram.

Pour en avoir une culture pure, on le puise dans une rate typhique où parfois il n'est pas abondant. Pour l'y faire pulluler, on aspire de la pulpe de rate avec une pipette qu'on porte à l'étuve à 37° pendant 48 heures. Au bout de ce temps, on peut ensemencer sur gélatine qu'il ne liquéfie pas, mais sur laquelle il donne des colonies assez caractéristiques. Celles de surface s'étalent, n'épaississent pas, ont une teinte bleutée et sont déchiquetées sur les bords en *îlot de glace*. Celles qui poussent en profondeur sont moins typhiques. Les cultures sur gélose apparaissent rapidement et sont plus abondantes, un peu muqueuses. Le bouillon est modérément troublé, et ne présente qu'un petit dépôt. La culture sur pomme de terre qui a longtemps passé pour caractéristique, est une traînée humide qu'on a comparée à une traînée de limace. Ce bacille qui, au point de vue chimique, ne paraît être qu'un bacterium coli doué de propriétés négatives, ne fait pas fermenter la lactose et ne coagule pas le lait. Est tué vers 55-58°. Il supporte assez bien l'acidité gastrique et phéniquée. Il peut vivre longtemps dans les selles desséchées. Est à la fois aérobie et anaérobie. Dans les études sur la bactériologie de la dysenterie, citées plus haut, il nous est arrivé d'isoler nettement des éberthiformes ayant tous les caractères attribués alors au bacille typhique ; et, depuis cette époque, il nous est resté l'impression que le bacille d'Eberth devait exister à l'état normal dans l'intestin de l'homme ; et ici encore l'état de virulence très variable de ce bacille et la réceptivité doivent jouer un grand rôle dons l'éclosion de la maladie. Il est également probable qu'après avoir subi les effets de la concurrence vitale, il existe souvent dans l'eau très affaibli dans sa virulence.

Cependant la contagion par l'eau semble bien démontrée, et celle par les poussières des terrains fécaloïdes a pu être également nettement établie à la suite de l'éclosion d'une épidémie de fièvre typhoïde sur un escadron de cavalerie qui venait de manœuvrer sur un champ engraissé précédemment par des matières fécales.

Les cultures de bacille typhique tuent bien les animaux de laboratoire à la suite d'injections intrapéritonéales ; mais les animaux meurent surtout d'infection généralisée et non de fièvre typhoïde. Cependant, dans ces derniers temps, on a pu communiquer expérimentalement au lapin une maladie cyclique ressemblant à la fièvre typhoïde, en soumettant préalablement cet animal à la diète et en lui faisant avaler ensuite des aliments chargés de cultures typhiques. Cette expérience a une grande importance, car elle a fait tomber les doutes nombreux qui existaient sur la spécificité du bacille typhique.

Le sérum d'animaux immunisés a la propriété d'agglutiner les bacilles typhiques, de les immobiliser, de les faire se ramasser en boules en clarifiant le bouillon qui les contenait ; mais ce pouvoir agglutinatif sur le bacille d'Eberth n'appartient pas exclusivement au sérum d'animal immunisé par le bacille typhique ; mais, avec ce bacille, il est beaucoup plus marqué, et c'est alors une question de mesure. Cette méthode, connue sous le nom de *séro-réaction* ou *séro-diagnostic*, a été proposée pour établir le diagnostic précoce de la fièvre typhoïde chez l'homme ou pour permettre de conclure dans les cas douteux ; malheureusement, au début de la maladie, le sérum du malade agglutine peu. Entre trois et neuf jours, il est caractéristique et actif ; et comme mesure, une

(1) Le Gram pouvant être d'un grand secours pour différencier deux microbes de formes voisines, rencontrés dans les eaux, nous en recommandons l'emploi fréquent en opérant comme il suit : colorer fortement sur lamelles au violet de gentiane aniliné pendant deux à trois minutes, puis traiter sans laver par le liquide de Gram (Iode 1, Iod. pot. 2. Eau 300), également deux à trois minutes. La préparation devient noire. On décolore par l'alcool fort et l'essence de girofle. Dans ce traitement certains bacilles restent colorés ; on dit alors qu'ils prennent ou gardent le Gram ; tandis que d'autres, qui ne prennent pas le Gram, sont entièrement décolorés. On a proposé de modifier la fin de ce procédé en remplaçant l'alcool par l'huile d'aniline ou l'acétone au 1/3.

goutte de sérum, ajoutée à neuf gouttes de culture, doit amener, au bout d'une demi-heure, agglutination et immobilisation de tous les bacilles contenus dans la culture. S'il fallait employer plus d'une goutte pour arriver à ce résultat, la réaction n'aurait plus de signification.

Comparaison entre le bacterium-coli et le bacille typhique. — Les colonies de coli-bacille poussent plus vite, sont plus abondantes, ont des tendances à donner des gaz et offrent de l'odeur en bouillon. Les cultures sur pommes de terre sont notamment beaucoup plus épaisses. Les cils du coli sont moins nombreux et la mobilité est moins accusée. Les coli-bacilles coagulent le lait au point de le faire adhérer au tube. Il est bon d'ajouter que toutes les variétés n'ont pas de réactions aussi marquées, tandis que certains bacilles typhiques donnent à la longue des cultures un peu acides.

Le coli-bacille rougit fortement une gélatine et surtout une gélose à 37°. teintée en bleu par le tournesol. Le même coli fait activement fermenter les sucres en donnant de l'acide lactique qui, réagissant sur le carbonate de chaux, donne un abondant dégagement d'acide carbonique ; ici encore, il faut ajouter que certains bacilles typhiques très actifs font fermenter un peu les sucres, mais en donnant toujours de l'acide lactique gauche ou inactif et jamais d'acide lactique droit. Sur les limites des deux bacilles, il peut donc y avoir une certaine confusion ; de sorte que, pour conclure, il faut prendre l'ensemble des caractères et non un seul.

Les caractères auxquels on s'adresse aujourd'hui sont au nombre de quatre, savoir :

1° Cils ;

2° Indol (réaction indol-nitreuse de Kitasato) ;

3° Fermentation des sucres et coagulation du lait ;

4° Action des sérums.

La coloration des cils se trouve bien exposée dans tous les traités récents de bactériologie.

La réaction de l'indol se pratique en ajoutant à une culture en peptone à 2 %, bien exempte de sucre, quatre gouttes d'une solution de nitrite de potasse à 0,02 gr. %, puis huit gouttes d'acide sulfurique au quart. Au bout de quelques instants, on obtient une coloration rouge très marquée si on se trouve en présence du bacterium coli, tandis que le bacille typhique ne donnera rien.

La fermentation des sucres s'effectue en cultivant le bacille à déterminer dans le bouillon lactosé carbonaté. Le bactérium coli décomposera la lactose en donnant de l'acide lactique qui, en réagissant sur le carbonate de chaux, donnera un dégagement très apparent d'acide carbonique. Dans les mêmes conditions, le bacille typhique ne donnera rien, ou seulement quelques bulles gazeuses insignifiantes.

L'action des sérums d'animaux immunisés contre le coli et le typhique permet également, dans la plupart des cas, d'établir de sérieuses différences ; car, à petites doses, ces sérums n'agglutinent bien que leur propre bacille.

Le sérum de cheval vacciné contre le bacille typhique, qu'on peut se procurer aujourd'hui assez facilement, ajouté à la dose de quelques gouttes à une culture trouble de bouillon, la clarifiera au bout d'une demi-heure si on a affaire au bacille typhique ; tandis qu'il en faudra une dose beaucoup plus forte pour arriver au même résultat avec le bacterium-coli. Pour remplacer le sérum de cheval vacciné contre le bacille typhique, on a proposé l'emploi de l'aldéhyde formique (formol), ou d'une solution de bichlorure à 7 pour mille, dont quelques gouttes agglutinent et clarifient les cultures de bacilles typhiques, tandis qu'il en faut dix fois plus pour produire la même réaction agglutinante avec le coli, quand elle se produit.

La recherche du bacille typhique, longtemps incertaine, est aujourd'hui relativement facile en opérant comme nous allons l'indiquer, et en ajoutant, aux caractères définitifs ci-dessus, l'emploi des milieux phéniqués à haute température, et l'ensemencement en masse dans le milieu d'Elsner. La recherche des bacilles suspects a donc profité de tous les progrès rapides de la bactériologie, et les méthodes sont actuellement plus simples et plus précises qu'autrefois.

Mode opératoire. — Avoir sous la main : 1° une fiole de Pasteur contenant 20 centimètres cubes de bouillon ordinaire qu'on ensemencera avec 2 centimètres cubes de l'eau à analyser prélevée dans le second échantillon, qu'on sortira à ce moment de la glacière. On laissera huit jours à l'étuve à 37°. Cette première culture sera réservée pour l'expérimentation sur le cobaye.

2° On ensemencera de même 20 centimètres cubes de solution de peptone à 2 % sans sucre qu'on portera à l'étuve à 37°, et qui pourra également servir aux inoculations.

3° Dans un troisième ballon Pasteur contenant 20 centimètres cubes de bouillon phéniqué à 1,25 gr. pour 1000, on ajoutera cinq centimètres cubes de l'eau à examiner ; ce qui, en réalité, donnera une culture dans un bouillon phéniqué au millième ; et on portera à l'étuve à 42°. S'il se produit un trouble, on se trouvera en présence du bact. coli, du bacille typhique et de quelques espèces banales, comme le bacille subtilis qui ne peuvent nous gêner plus tard. Aussitôt que le trouble s'est produit, et cela dans le but d'éviter la concurrence vitale entre le coli et le typhique, on fera avec la partie trouble des plaques de gélatine contenant le milieu d'Elsner. Sur ce milieu acide, le bacterium-coli apparaît le premier en donnant des colonies vigoureuses qu'on isolera, cultivera avec pureté pour leur appliquer les réactions ci-dessus. Le bacille typhique donnera un peu plus tardivement des colonies très petites qu'on étudiera également comme ci-dessus.

On peut également ensemencer par stries plusieurs tubes inclinés à milieu d'Elsner sans recharger le fil de platine et en opérant comme avec les fausses membranes diphtéritiques, on pourra ainsi observer, dans les derniers temps, des colonies suffisamment espacées pour permettre de les recueillir avec pureté.

On pourra également ensemencer des tubes ordi-

naires de gélatine colorée en bleu par tournesol et faire des plaques qui doivent rougir franchement partout où poussera le *bacterium-coli*. On ne tiendra pas compte des liquéfiants.

En dehors de l'ensemencement en masse ci-dessus, on peut aussi opérer sur les boues deposées sur une bougie Chamberland par l'eau à examiner, après filtration.

EXPÉRIMENTATION PHYSIOLOGIQUE. — INOCULATION AUX ANIMAUX

On se sert pour cela d'une culture de huit jours en bouillon ordinaire passée sur une toile de platine ou d'une culture en peptone. On en injecte 1 centimètre cube à un cobaye d'environ 300 grammes, sous forme d'injection intra-péritonéale, à l'aide d'une seringue stérilisable graduée. L'injection doit être introduite dans la cavité péritonéale sans blesser les intestins. Pour cela on coupe les poils, on lave, on rend le ventre bien saillant en relevant la peau ; puis on traverse les deux peaux de part en part et on revient ensuite dans l'intérieur de la cavité péritonéale où l'on peut pousser l'injection en toute sécurité.

Avec un peu d'habitude, on arrive plus simplement dans la cavité péritonéale en rendant le ventre saillant et en piquant d'un choc brusque jusqu'à profondeur voulue.

L'inoculation au cobaye est considérée comme donnant la somme des virulences de tous les germes contenus dans l'eau. La même expérience pourra être répétée avec les cultures pures provenant des bacilles isolés. Après l'injection on notera la température de l'animal qui peut monter ou descendre ; son maintien, selles, urines, etc., enfin le temps qu'il met à se rétablir ou à succomber. Dans ce dernier cas l'eau devra être déclarée mauvaise.

Quand l'animal succombe, on en fait de suite l'autopsie et on examine le sang du cœur, le foie et la rate, c'est-à-dire les organes où l'on a des chances de trouver des cultures pures permettant de répéter les réactions ci-dessus.

Choléra et vibrions. — A plusieurs reprises on a signalé, dans certaines eaux d'alimentation, des vibrions courbes morphologiquement semblables au vibrion cholérique, et dont la découverte a jeté un certain émoi dans le monde scientifique en faisant naître des craintes qui ne sont pas justifiées.

Il nous semble donc intéressant d'indiquer très brièvement la façon de procéder pour isoler et caractériser le vrai vibrion cholérique : recherche qu'on peut avoir exceptionnellement à effectuer dans nos grands ports de la Méditerranée, et dans la plupart de nos colonies.

Le vibrion cholérique découvert par Koch en 1884 dans le mucus floconneux intestinal des personnes ayant succombé au choléra, est un spirille qui se développe très bien dans les milieux de culture habituels et qui prend très bien les couleurs basiques d'aniline ordinaires. Il présente la forme d'une virgule ou d'un c, mais se présente parfois, surtout dans les cultures, en filaments assez longs qui ne sont que des formes d'involution.

Cultivé sur gélatine en bois de Petri, on voit bientôt apparaître de petites colonies qui ressemblent à des gouttelettes de rosée, et qui, vues au microscope sous un faible grossissement, ont, dès le début, des bords irréguliers dont l'ensemble est bientôt entouré par un cercle régulier de liquéfaction, et dont l'intérieur est tapissé d'amas microbiens ressemblant à des grains de verre. Ce caractère prématuré de liquéfaction doit tout d'abord éveiller l'attention. Transplanté par piqûre en gélatine, il y donne un entonnoir de liquéfaction qu'on trouve figuré partout ; mais la gélatine est très peu troublée, car la culture proprement dite se dépose constamment sous forme de grumeaux jaunâtres. Sur gélose il pousse rapidement en donnant une couche épaisse, un peu opalescente. Il trouble rapidement le bouillon en formant une pellicule à la surface.

Examiné en goutte suspendue, on le voit extrêmement mobile, à mouvements de moustiques ; mais il y a des races immobiles. Il possède généralement quatre cils tantôt disposés à un seul pôle, tantôt aux deux. Il se reproduit par division transversale. Il se développe avec une grande rapidité, et les cultures s'épuisent rapidement en donnant des formes d'involution, qui peuvent même affecter la forme ronde. On a également signalé des massues ou des formes très longues dans les vieilles cultures. Or, toutes ces formes appartiennent bien au vibrion cholérique ; car, réensemencées en bouillon neuf, elles redonnent les formes ordinaires. Ce vibrion n'a pas de spores, et les corps ronds signalés ci-dessus n'offrent pas la résistance des véritables spores. C'est plutôt un microbe délicat perdant facilement sa virulence par dessiccation ou antiseptiques faibles.

Pour le rechercher dans une eau, on prend :

1 litre d'eau suspecte,
20 grammes de peptone,
20 grammes de sel marin.

On porte à l'étuve à 37°, et on fait des plaques de gélatine avec les microbes de surface qui apparaissent sur le bouillon au bout de deux ou trois heures. Si on a affaire au vrai vibrion cholérique, il devra réunir les caractères suivants :

1° Liquéfier la gélatine en donnant un entonnoir caractéristique.

2° Donner avec l'acide sulfurique la réaction indol nitreuse rose directement, et sans addition de nitrite comme pour le *Bacterium-coli*, car il en fabrique lui-même. On opérera sur une culture en bonne peptone exempte de sucre, ensemencée avec les cultures prises sur gélatine.

Ces deux caractères ne suffisent pas encore, et il faudra recourir à l'expérimentation sur les animaux.

3° Un peu de culture en gélose délayée dans l'eau distillée, injectée dans le péritoine d'un cobaye, donnera une péritonite mortelle avec hypothermie, mais sans crampes ni diarrhée caractéristique, c'est-à-dire sans tous les caractères du choléra intestinal.

Dans ces derniers temps, on est cependant parvenu à donner le choléra intestinal ou intoxication à de très jeunes lapins, en leur administrant des cultures

virulentes de vibrion cholérique dans du lait. On peut y ajouter des microbes favorisants : torula et levures qu'on trouve dans l'estomac de l'homme.

4° Enfin, le sérum anticholérique doit agglutiner à petites doses, en dix minutes, une culture trouble de vrai vibrion cholérique : l'agglutination devra être constatée au microscope.

Ces quatre caractères réunis permettent de conclure avec assez de certitude.

LA FABRICATION D'ALLUMETTES EN ALLEMAGNE 1898

(*Chemiker-Zeitung*).

L'industrie des allumettes a subi, en 1898, une nouvelle baisse de prix, due principalement au bon marché excessif du chlorate potassique.

Les exportations d'allumettes ont eu à enregistrer, pour l'année 1898, une diminution, en comparaison avec l'année précédente, ce fait étant dû à une surproduction. Neuf établissements nouveaux, à même de produire 40 000 boîtes, ont été ouverts à San Juan de Porto Rico, à Fou-Choo (Chine), à Lima et à Dustan, pendant que le Japon fait des progrès incessants. Les fabricants autrichiens et russes sont de moins en moins à même de résister à l'âpre concurrence de leurs confrères allemands et suédois, de sorte qu'un grand nombre d'entre eux ont été forcés de cesser le travail.

La consommation française, calculée sur la moyenne de trois années (1894-1896) s'élève à 2,19 allumettes par jour et par habitant. En Suisse, le monopole a été rejeté par le peuple, il y a deux ans, et l'emploi de phosphore blanc y est prohibé.

LES CONCESSIONS DE MONAZITE AU BRÉSIL

(*Engineering and Mining Journal*).

Il y a quelques années, le gouvernement fédéral avait octroyé à John Gorden, citoyen américain habitant Rio de Janeiro, le droit d'exploiter les *marinhas*, bande de terre serpentant le long de la côte et renfermant une grande quantité de sable monazité. Gorden avait acquis d'autres propriétés encore, lorsque le gouvernement apprit la valeur du sable, qui était alors de 2 000 francs la tonne. Après bien des pourparlers et des discussions, Gorden a été forcé de payer une taxe d'exportation, soit, pour chaque tonne, 22 pour cent de la valeur à l'Etat, 2 pour cent au service de la statistique, 2 $^1/_2$ pour cent à la province et environ 1 pour cent à la commune.

Les dépôts de sable se trouvent sur la côte de Bahia, tout près de la petite ville de Prado. Ce sable renferme :

Thorium	1,5 à 3 %
Yttrium	1 à 3 »
Cérium	62 à 70 »
Aluminium	3 à 00 »
Fer	2,5 à 5 »
Lanthane	2,5 à 00 »

Pendant l'année 1898, les exportations ont été de 2038 sacs et de 220 barils à Hambourg, et de 1300 sacs, à Southampton. Chaque sac contenait 45 kilos, de sorte que 22 sacs représentaient une tonne. Chaque baril renfermait à peu près autant que deux sacs.

LE SOUFRE SICILIEN

(*Chemist and Druggist*)

Les exportations, par la voie de Messine, ont été, en 1898, de 442 098 tonnes, contre 398 554 en 1897, ce qui représente une augmentation de 43 544 tonnes, presqu'entièrement consommée par les États-Unis, dont l'importation de 112 795 tonnes, en 1897, s'est élevée à 137 405 tonnes, en 1898. Malgré cette exportation, les stocks étaient, au 31 décembre 1898, de 3 089 834 cantars, contre 2 945 535, au 31 décembre 1897, soit une augmentation de 11 000 tonnes environ. Ces chiffres prouvent que l'augmentation de la consommation marche de pair avec la production, car des mines nouvelles ont été découvertes et l'industrie du soufre sicilien se développe continuellement.

L'HUILE DE COPRA

(*United States Consular Reports*).

L'occupation des îles Philippines par les États-Unis suggère l'idée de la possibilité de détourner au profit des Etats-Unis une industrie qui appartenait jusqu'à présent presqu'exclusivement à la ville de Marseille. Le pressage de graines oléagineuses et de noix de coco, dans le but d'extraire l'huile qu'elles contiennent, occupe des centaines d'ouvriers, et l'emploi rationnel d'huiles, savamment mélangées, dans la fabrication de savons, avait fait une réputation universelle au savon de Marseille. Dans ces tout derniers temps, l'huile de coton américaine a fortement diminué l'emploi de l'huile de copra, en même temps qu'elle a vivement atteint le commerce des graines oléagineuses.

Certes, l'huile de coton ne peut supplanter tout à fait l'huile de copra, parce que, employée seule, elle donne un savon trop mou, tandis que l'huile de copra seule fournit un savon trop dur. Un mélange de parties égales donne les meilleurs résultats, et c'est en s'écartant de ces proportions que les industriels marseillais ont diminué la valeur de certaines variétés de savon antérieurement si réputées.

Les noix de coco pressées à Marseille proviennent presqu'exclusivement des Philippines. En 1897, les importations ont atteint 686 120 quintaux métriques, quantité à laquelle il convient d'ajouter encore 31 910 quintaux métriques importés des colonies françaises. Le plus haut prix, payé à Marseille, pendant 1897, a été de 35 francs environ, le plus bas de 26 francs à peu près.

Les noix tombent de l'arbre et restent sur le sol, jusqu'à ce que l'enveloppe se sépare de la noix proprement dite et qu'elle commence à pourrir.

La noix peut rester à terre plus d'un an, sans qu'elle perde rien de ses qualités précieuses. Lorsqu'une occasion propice se présente, les noix sont récoltées et transportées à Marseille. A l'heure actuelle, les prix sont excessivement élevés, par suite de la rupture de toute communication avec Manille. Au mois de Janvier, le stock était de 1530 quintaux, et il est à craindre que l'insurrection des Philippines n'empêche, pour longtemps encore, l'arrivée de quantités un peu considérables.



SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROGRAMME DES PRIX

A décerner en 1900.

Proposés en assemblée générale le 31 *mai* 1899.

Arts chimiques. — Travaux théoriques

Théorie de la fabrication des rouges à l'alizarine. — Médaille d'argent pour un mémoire sur la théorie et la fabrication des rouges à l'alizarine par le procédé rapide *basé sur l'emploi des corps gras modifiés et rendus solubles.*

Synthèse de la cochenille. — Médaille d'honneur pour la production par synthèse des matières colorantes de la cochenille.

Carmin de cochenille. — Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

On devra indiquer d'où provient l'infériorité des produits obtenus par les procédés décrits dans les traités de chimie, relativement à ceux que livre le commerce, et dire pour quelle cause la totalité de la matière coloraate n'est pas transformée ou ne serait pas transformable en carmin.

Il s agit donc de donner un procédé de préparation dont les produits puissent rivaliser, quant au prix et à la vivacité de la nuance, avec les meilleures marques du commerce ; puis d'expliquer théoriquement l'extraction partielle du colorant, ainsi que l'action réciproque des agents employés.

Matière colorante du coton. — Médaille d'honneur pour une étude sur la matière colorante du coton, son isolement et son identité ou sa non-identité avec la matière qui fonctionne comme mordant dans les tissus de coton écrus ou insuffisamment blanchis.

Composition des noirs d'aniline. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur la différence de composition entre les noirs d'aniline verdissables et inverdissables.

Transformation du coton en oxycellulose. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications physiques et chimiques que subit la fibre du coton par sa transformation en oxycellulose. — Expliquer la détérioration produite par un passage alcalin ou par l'eau bouillante sur la fibre oxydée. Cette étude aurait pour but de jeter un jour nouveau sur une question ayant pour point de départ les observations de M. Jeanmaire (*Bulletin de la Soc. Ind. tome XLIII, page* 350).

Action du chlore sur la laine. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications chimiques qu'éprouve la laine sous l'influence des hypochlorites et, en général, du chlore et de ses composés oxygénés.

Constitution des matières colorantes. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, suivant le mérite des travaux envoyés, pour des mémoires traitant de la constitution d'une des matières colorantes employées dans l'industrie des toiles peintes et non encore complètement étudiées.

Synthèse d'un colorant naturel. — Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

Formation d'un produit organique. — Médaille d'honneur pour la théorie de la formation naturelle d'une substance quelconque du règne organique et sa reproduction par synthèse.

Mordants

Nouveau mordant ou colorant. — Médaille d'argent pour l'application comme mordant ou comme colorant de quelque métal non usuellement employé ou d'une modification nouvelle d'un des composés connus et employés dans l'industrie. Le composé devra être solide et l'application pratique.

Teinture ou mordançage par sels métalliques. — Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante :

« Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles et quelles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux ? »

Etude sur les mordants de fer. — Médaille d'honneur pour une étude sur les mordants de fer et le rôle qu'ils jouent dans la teinture suivant l'état d'oxydation et d'hydratation dans lequel ils se trouvent.

On sait que l'alizarine teint en violet roussâtre l'oxyde ferrique et l'on suppose que le mordant qui se prête le mieux à la teinture en violet est un oxyde ferroso-ferrique. D'autre part, Persoz a obtenu un très beau violet au moyen d'un mordant ferrique. Il s'agirait de déterminer :

1° Si le mordant généralement employé (pyrolignite de fer) donne lieu effectivement, à un dépôt d'oxyde ferroso-ferrique sur la fibre ;

2° Dans quelles conditions l'oxyde ferrique est susceptible de donner un violet normal.

Couleurs

Noir d'aniline solide. — Médaille d'argent pour un noir d'aniline, on un autre de même solidité, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire aux nuances, auxquelles on l'associera.

Le noir d'aniline a l'inconvénient d'être détruit par

le contact de bien des couleurs, notamment par les couleurs à l'albumine, ou bien, s'il n'est pas détruit, le contact manque de netteté, ce qui nuit à l'apparence de la marchandise. Le noir d'aniline a aussi quelquefois une influence désastreuse sur certaines couleurs pendant le vaporisage. Ce sont tous ces inconvénients qu'il s'agit de surmonter. Le nouveau noir pourra avoir n'importe quelle composition, pourvu qu'il présente les qualités de solidité et d'intensité nécessaires, et qu'il puisse s'associer surtout aux couleurs à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle, ainsi qu'aux couleurs à l'albumine.

Noir soluble et solide. — Médaille d'honneur pour un noir soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture, et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline.

Bleu pour l'azurage des laines. — Médaille d'argent pour un bleu revenant à un prix qui en permette l'emploi, qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

Les bleus dérivés de l'indigo et additionnés d'une certaine quantité d'extrait de cochenille ammoniacale sont ceux généralement employés, mais ils donnent un bleu qui manque de fraîcheur.

Le bleu d'aniline conviendrait beaucoup sans sa grande fugacité à la lumière.

L'outremer a l'inconvénient d'être en partie détruit par l'acide sulfureux qui accompagne généralement la laine. Cette altération a surtout lieu pendant le vaporisage.

Enfin, le bleu de cobalt pourrait être employé avantageusement dans certains cas, si on parvenait à le livrer plus divisé et surtout moins dense que celui qu'on trouve dans le commerce.

Bleu analogue au bleu d'outremer. — Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique, sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhérence par coagulation.

Le procédé de fabrication de ce bleu sur tissus devra être assez pratique et bon marché pour permettre son emploi en industrie.

Jaune franc solide. — Médaille d'argent pour un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

Laque rouge. — Médaille d'honneur pour un rouge au tannin aussi vif que le rouge d'alizarine, composé d'une matière unique et susceptible d'acquérir, par un passage en émétique, une solidité au savon. — La laque ainsi formée devra offrir à même auteur de ton une résistance à la lumière au moins égale à celle du bleu indigo cuvé.

Rouge ou rose à l'or. — Médaille d'honneur pour un rouge ou un rose à l'or développé sur fibre textile. Les connaissances nouvelles dues à MM. Debray et Max Muller sur le pourpre de Cassius permettent de poser ce problème.

Pourpre bon teint. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

Succédané du campêche. — Médaille d'argent pour l'introduction dans le commerce d'une matière colorante pouvant remplacer le campêche dans ses différentes applications, et offrant sur celui-ci un avantage sérieux comme stabilité et solidité.

Le campêche à l'état d'extrait est souvent ajouté à des couleurs-vapeur pour en modifier les teintes. Son peu de stabilité donne lieu à de graves inconvénients lors de l'emploi de couleurs de cette nature.

Réserve sous couleurs vaporisées. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vaporisées, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau, autre que le sel d'étain, d'hydrosulfite, les sulfites et le bisulfite.

Fixation des couleurs

Fixation des couleurs d'aniline. — Médaille d'argent pour une nouvelle méthode de fixation des couleurs d'aniline et qui permettrait de les obtenir à la fois aussi solides que par le procédé au tanin-émétique, et aussi résistantes à la lumière qu'elles le sont après le passage en sulfate de cuivre.

Colorants immédiats. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée dans l'eau.

Impression de poudres métalliques. — Médaille d'argent pour l'impression au rouleau de poudres métalliques susceptibles de donner, avec ou sans cylindrage, l'éclat de l'or ou de l'argent, et de résister aux opérations de nettoyage des couleurs-vapeur imprimées en même temps que ces poudres.

Aréométrie

Table des dissolutions salines. — Médaille d'honneur pour un manuel indiquant à la fois, dans deux colonnes, les degrés Baumé et les degrés au densimètre Gay-Lussac, à la température de 15°, du plus grand nombre possible de dissolutions salines, ainsi que la teneur en sel pur correspondant à chaque graduation. L'échelle devra, pour chaque sel, partir de son point de saturation et marcher de 5 en 5°, au plus. Dans le cas de dissociation, indiquer à partir de quel état de dilution le phénomène se produit (par exemple pour le sel d'étain).

Drogues

Synthèse d'une gomme. — Médaille d'honneur pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

Succédané de l'albumine des œufs. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une substance pouvant remplacer, dans l'Industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

Les matières colorées en poudre fines ou en pâte, telles que l'outremer ou les laques fixées au moyen

de l'albumine sur les différents tissus, ont plus ou moins d'adhérence sur ces tissus, suivant le plus ou moins d'albumine sèche employée. Il faut donc que la substance devant remplacer l'albumine produise des couleurs au moins aussi solides que le fait l'albumine dans les meilleures circonstances. Les couleurs fixées avec le nouvel épaississant devront supporter les différents passages, tels que savons, etc., et résister aussi bien au frottement que les mêmes couleurs fixées à l'albumine, sans leur donner plus de raideur.

Albumine du sang. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une albumine du sang décolorée, et ne se colorant pas par le vaporisage.

L'albumine du sang est restée jusqu'ici le meilleur, le seul substitut réel de l'albumine des œufs, et si son emploi est limité à l'impression de certaines couleurs, cela est dû uniquement à sa coloration.

Une albumine du sang, suffisamment décolorée, pourrait donc remplacer le blanc d'œufs desséché dans toutes ses applications industrielles, mais il faudrait que cette albumine pût se vendre à un prix inférieur à celui de l'albumine d'œufs, qu'elle n'eût pas perdu la propriété de se dissoudre complètement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, et qu'en dissolution elle présentât la même viscosité que l'albumine d'œufs.

Essai des drogues. — Médaille d'argent pour un manuel traitant de l'essai des drogues employées dans l'industrie de l'impression et de la teinture.

Blanchiment

Encre indélébile pour tissus. — Médaille d'argent pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

Les tissus introduits en Alsace, à charge de réexportation, sont marqués par la douane avec une encre composée de goudron, de noir de fumée et de plombagine. L'estampille ne peut être rendue visible après la teinture en uni des couleurs susmentionnées qu'en décolorant la partie du tissu sur laquelle la marque a été apposée (et qui nécessairement a dû être entourée d'un fil avant la teinture). Bien souvent il ne reste plus trace de l'estampille, et il résulte de ce fait de graves inconvénients pour le fabricant. Il s'agirait donc de trouver une encre qui non seulement résistât aux opérations du blanchiment, mais encore fît réserve sous les couleurs indiquées.

Enlèvement des taches de graisse minérale. — Médaille d'argent pour un procédé pratique permettant d'enlever dans les tissus les taches de graisses minérales provenant du tissage.

Ce procédé devra être d'une application générale et ne pas renchérir sensiblement le prix du blanchiment des tissus.

Les taches de graisses minérales ne sont qu'imparfaitement enlevées par les procédés habituels de blanchiment et reparaissent dans les opérations de teinture et d'impression. Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.

Emploi des résines dans le blanchiment de coton. — Médaille d'argent pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchiment des tissus de coton.

Le mémoire devra indiquer le rôle que joue la résine dans le lessivage des tissus, les proportions dans lesquelles elle doit être employée, le meilleur mode de préparation du savon de résine, ainsi que les qualités de résine qui conviennent le mieux.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de coton. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchiment et la coloration des tissus.

Les tissus pour impression étaient autrefois formés uniquement des filés en Louisiane, en Jumel et en Géorgie longue soie. Aujourd'hui une grande partie des tissus se fait en cotons d'Amérique de nature bien différente, et en cotons des Indes purs ou mélangés de cotons d'Amérique. Outre cela, soit par suite de la cherté des belles qualités, soit par suite du perfectionnement de l'outillage de nos filatures, on est arrivé à employer des classements inférieurs que l'on ne connaissait pas autrefois, et parmi lesquels, dans les années humides ou de gelées précoces, se trouvent des parties tachées ou décolorées, dont la fibre a déjà subi une altération préjudiciable. En un mot, la nature des filés destinés à la fabrication des tissus a subi des modifications qui, pour l'impression, présentent de graves inconvénients.

Le mémoire devra indiquer la solidité relative des divers cotons, l'action qu'a sur eux le blanchiment, leurs affinités pour les mordants organiques et inorganiques, ainsi que celles qu'ils ont pour les matières colorantes.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de laine. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de laine dans le blanchiment et la coloration des tissus. — Indiquer quelles sont les sortes qui opposent au blanchiment le plus de résistance tant au point de vue du dégraissage qu'à celui du blanchiment proprement dit, et examiner si, dans certains cas, la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas supérieure à celle par l'eau oxygénée ou vice-versa. — Déterminer, pour chaque espèce de l'aine, la rétrogradation provoquée par le vaporisage. — Enfin, examiner les capacités tinctoriales de chacune de ces laines et les comparer entre elles.

Le prix pourrait être accordé pour un travail complet sur l'une de ces questions prise isolément.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de soie. — Médaille d'honneur pour un mémoire indiquant le rôle que jouent les différentes espèces de soie cultivées et sauvages dans le blanchiment, la teinture, l'impression et la charge.

Blanchiment à l'eau oxygénée. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur les préparations et les applications de l'eau oxygénée pour le blanchiment des fibres textiles.

Blanchiment de la laine et de la soie. — Médaille

d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie.

Le blanchiment des laines et de la soie est encore très incomplet : les opérations réitérées par lesquelles on passe les laines et la soie suffisent à peine à les dégraisser et à réduire leur matière colorante, sans toutefois la détruire. Les laines et les soies d'apparence blanche tiennent cette qualité bien plus que celle de la matière première que de l'effet du blanchiment.

Le procédé que nous exigeons devra réussir sur toutes les qualités de laines ou soies, sans adjonction de l'azurage complémentaire, avec lequel on imite un faux blanc. Il devra supporter un vaporisage d'une heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression et ne pas affaiblir le tissu.

Manuels pratiques sur le blanchiment. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur le blanchiment des tissus de coton, laine, laine et coton, soie, chanvre, lin et autres textiles.

L'auteur devra décrire les meilleurs procédés pour le blanchiment de ces différents tissus, et donner une explication raisonnée des diverses opérations que le blanchiment nécessité. Il faudra surtout avoir égard aux tissus destinés à l'impression et aux conditions essentielles que l'imprimeur exige d'un bon blanchiment. Ce traité devra, en outre, renfermer la description des appareils et machines dont on fait usage dans le blanchiment. (*A Suivre*).

LA DYNAMITE AU TRANSVAAL

(*United States Consular Reports*).

Il existe, au Transvaal, une fabrique de dynamite, appartenant à une société privée au capital de 600 000 livres anglaises. Le gouvernement lui a uniquement concédé le droit d'importation, de fabrication et de vente pour une période de quinze années, dont cinq se sont écoulées déjà. Le gouvernement prélève un droit sur chaque caisse d'explosifs. Les sociétés minières du Rand protestent énergiquement contre cet état de choses, et estiment que, si le monopole était aboli, elles ne payeraient que 2 livres 5 shillings par caisse (50 livres) de dynamite n° 1, tandis qu'elles payent, à l'heure actuelle, 3 livres 15 shillings.

LE NITRATE DE THORIUM

(*Chemist and Druggist*).

La valeur de ce produit chimique a éprouvé, en 1898, une baisse énorme. Au commencement de 1895, le kilo de nitrate de thorium était vendu à 1800-1900 marks, tandis qu'à l'heure actuelle on peut l'obtenir pour 37 marks le kilogramme. Ce fait est dû aux perfectionnements introduits dans la fabrication du produit et à un choix plus intelligent des matières premières. C'est ainsi qu'en 1895, on partait de la thorite norvégienne, et, pour obtenir un kilogramme de nitrate de thorium, il fallait employer de la matière première pour 800 à 900 marks. La monazite, actuellement le principal, sinon l'unique produit de départ de la substance en question, n'était pas encore, en 1895, un produit commercial. Aussi, la fabrication du nitrate de thorium, à cette époque, ne représentait qu'une fraction de ce que l'on produit actuellement, et il est tout naturel que l'augmentation de la production ait eu pour conséquence une baisse de prix. Aussi, les prix actuels ne permettent-ils pas de réaliser de bien gros bénéfices.

LES FABRIQUES DE PAPIER
AUX INDES ANGLAISES

(*Board of Trade Journal*).

A l'heure actuelle, les Indes anglaises possèdent neuf fabriques de papier. Il y en a trois dans la province de Bombay, quatre au Bengale, une à Lucknow et une à Gualiw. Cette dernière cependant ne travaille pas, pour le moment. La matière première employée pour faire du papier est principalement constituée par des chiffons, des fibres de babui et de munj, de la paille, de la jute, du chanvre, de vieux sacs, etc. La qualité du papier est très bonne et l'écoulement en est en augmentation constante.

La plus grande partie du papier blanc et du papier bleu, et une très grande partie du papier à lettres, des enveloppes et du papier buvard employés dans les bureaux du gouvernement proviennent des fabriques indiennes. La quantité de papier produite en 1878 a été de 42 000 000 livres ; dix ans auparavant, elle avait à peine atteint 20 000 000 livres. La valeur de la production de 1898 est de 611 000 roupies environ.

Les fabriques indiennes occupent 4 187 personnes.

BIBLIOGRAPHIE

Lexikon der Kohlenstoff Werbindungen, von M. M. Richter Zweite Auflage der « Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet ».

Paraîtra en 35 fascicules de 1,80 mark, format du *Traité de chimie organique de Beilstein*. En France : Le Soudier, dépositaire — 6 fascicules ont déjà paru.

Ce « dictionnaire des combinaisons du carbone » est un remaniement complet des tables du même auteur parues en 1883. Il représente en même temps la table des matières du *Traité de Beilstein*, et contient l'ensemble des combinaisons décrites dans celui-ci et qui s'élèvent approximativement à 57000.

Dans ce dictionnaire on trouve pour chaque corps, à la suite de la parenthèse bibliographique, un renvoi à la 7e édition du *Traité de Beilstein*.

Une introduction en allemand, anglais, français, italien, indique la méthode à suivre pour retrouver une combinaison.

Les sources bibliographiques, indiquées com-

prennent aussi bien celles qui traitent de la préparation et des propriétés des combinaisons que celles où il est question de leurs transformations ou de leurs décompositions. Les publications concernant seulement des sujets de théorie, d'analyse, de physique, de mathématiques, de cristallographie ou de physiologie médicale ne sont pas mentionnées.

Les noms d'auteurs ont été supprimés. (Ce n'est pas trop tôt. Est-ce qu'on connaît le nom des phylosophes grecs qui ont donné la géométrie d'Euclide ?)

La bibliographie est complète jusqu'à fin 1898 et pour le premier trimestre de 1899.

L'éditeur se propose de publier annuellement des suppléments à cette deuxième édition.

Recherches sur les gaz. *Volumes moléculaires et états correspondants*. In-8 ; 1898. Prix : 2 fr. 50.

Nouvelles recherches sur les gaz. *Applications*. In-8 ; 1899. Prix : 1 fr. 50 ; par M. Leduc A., Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris. — Librairie Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Dans la première de ces brochures, et après un

exposé général et historique, l'auteur examine la composition de l'air atmosphérique ; la densité des gaz ; les températures et pressions critiques ; les poids atomiques ; la compressibilité des gaz ; la loi des volumes moléculaires ; les volumes moléculaires en général et densité des gaz ; les coefficients de dilatation. Enfin un Appendice comprend le mélange des gaz et les méthodes volumétriques.

Les *Nouvelles recherches* exposent les matières suivantes : Densités des vapeurs et volumes spécifiques. Cas de vapeurs saturantes. Vapeurs anomales. Dissociation et polymérisation. Chaleurs spécifiques des gaz et équivalent mécanique de la calorie. Lois relatives aux chaleurs spécifiques des gaz. L'expérience de Lord Kelvin et Joule. Vient ensuite un Appendice sur le poids atomique et le mélange des gaz.

La pratique des vins, *chimie œnologique, vinification rationnelle, travail des vins et de leurs dérivés*, par Adrien Berget, agrégé de l'Université, conseiller ampélographique de la Société des viticulteurs de France. (1 vol. in-32 de 192 pages, tome 122 de la *Bibliothèque utile*, br. 60 cent., cart. à l'angl. 1 fr. — Chez Félix Alcan, éditeur, et chez tous les libraires.)

Le bon accueil fait au précédent ouvrage du même auteur, la *Viticulture nouvelle*, guide du vigneron, l'a décidé à donner comme complément cette *Pratique des Vins*, qui sera le guide du producteur ou

même du simple possesseur de vins. Comme son aînée, la *Pratique des vins* est un ouvrage de prudente vulgarisation dans lequel M. Berget s'est efforcé de coordonner la plus grande somme possible de notions établies par la science et vérifiées par la pratique. Aux curieux d'œnologie, elle pourra servir d'introduction à l'étude des ouvrages spéciaux plus complets ; aux vignerons, elle fournira une initiation théorique suffisante pour leur permettre de contrôler l'empirisme de leurs traditions. Son prix modeste la met à la portée de toutes les bourses.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LE BLANCHIMENT
ELECTRO-CHIMIQUE DE LA PATE DE BOIS

Nous lisons dans le journal *Le Papier* sous la signature de M. A Navarre les lignes suivantes :

Dès 1890, MM. Georges Bergès et Corbin n'hésitèrent pas à monter, pour le blanchiment de leur cellulose au bisulfite, les appareils de blanchiment électrique, système Hermite, alors dans tout l'éclat de leur nouveauté.

Quelques mois de marche, de tâtonnements et d'essais infructueux montrèrent vite la défectuosité pratique de ces appareils qui furent définitivement abandonnés après un an.

Entre temps, M. Paul Corbin, un des chefs de la maison, qui s'était adonné tout particulièrement à l'étude de l'électrochimie, avait créé un nouvel électrolyseur sur un principe tout différent de celui de M. Hermite, et le blanchiment électrique ne fut pas arrêté.

L'appareil Hermite, constitué en principe d'une série de plaques en zinc et platine reliées toutes, les premières au fil négatif, les secondes au fil positif du circuit, fonctionne à faible voltage — 5 à 7 volts — et à très forte intensité, 1.000 à 1.200 ampères. C'est là, théoriquement, un dispositif excellent, puisque, d'après la loi de Faraday, « la quantité d'électrolyte décomposé en un temps donné est proportionnelle à *l'intensité* du courant ».

Mais, en pratique, on se heurte à deux difficultés sérieuses :

La première, c'est que l'on ne peut pas utiliser pour générateurs de courants les dynamos ordinaires à haute tension et à faible intensité dont la construction est beaucoup plus simple que celle des dynamos à grande intensité et à faible voltage.

La seconde provient de ce que toutes les électrodes en platine sont jonctionnées directement au fil positif au-dessus de la cuve ; ces jonctionnements exposés aux vapeurs éminemment oxydantes qui se dégagent de l'électrolyseur en marche ne peuvent être maintenus en bon état.

C'est à ce fait qu'il faut attribuer les mécomptes de rendement qui ont frappé tous ceux qui ont mis en pratique le procédé Hermite. Cet inventeur annonçait en effet qu'un de ses appareils sous 6 volts et 1.000 ampères produirait l'équivalent de 100 kilogrammes de chlorure de chaux par 24 heures ; or, à Lancey, en marche courante, on arrivait tout juste à la moitié.

De l'expérience pratique de toute une année des appareils Hermite, M. Corbin déduisit que, pour créer un électrolyseur réellement industriel, il fallait avant tout le rendre d'un entretien facile et sûr, quitte à consentir, nominalement tout au moins, à une plus grande dépense de force. Il espérait, et l'événement lui a donné raison, compenser cette augmentation de dépense de force par la continuité et la régularité de la marche et surtout par la suppression absolue des pertes parasitaires si importantes dans les autres appareils après quelques jours de fonctionnement.

Le principe de l'électrolyseur Corbin est fondé sur ce fait bien connu que si, dans un voltamètre quelconque en fonction, on place une lame métallique entre les deux électrodes, vis-à-vis de celles-ci et sans les toucher, chacune des deux faces constitue une véritable électrode de nom contraire à celle du voltamètre qu'elle regarde. Ce phénomène se répète d'ailleurs quel que soit le nombre des plaques intercalées, et se traduit par une augmentation de voltage aux bornes à intensité constante, ou par une diminution d'intensité à voltage constant.

Ceci fait pressentir immédiatement le mode de construction de l'électrolyseur. Il est constitué essentiellement d'une cuve isolante remplie d'électrolyte, dans laquelle sont plongées deux électrodes reliées au circuit. Entre ces véritables électrodes sont suspendues une série de plaques isolées les unes des autres qui, bien que non reliées directement au circuit, forment électrodes actives d'après le principe ci-dessus. Par ce dispositif, on se trouve maître du voltage de marche, puisqu'il suffit, pour le faire varier, d'augmenter ou de diminuer le nombre des plaques intercalaires. On peut donc introduire les électrolyseurs dans toute usine ayant une simple dynamo d'éclairage, sans être dans l'obligation d'avoir une dynamo spéciale pour l'électrolyse. Mais le point saillant de l'appareil réside dans la suppression des entrées multiples de courant si difficiles à entretenir dans les appareils Hermite ou similaires. Les câbles de cuivre se relient à l'électrolyseur en dehors des cuves et à l'abri de toute détérioration ; de plus, le dégagement de l'hydrogène est complètement libre au-dessus de la cuve, et ce gaz ne s'accumule plus en mousse épaisse comme dans les appareils Hermite. Enfin toutes les plaques sont en platine et leur entretien est nul, si on a la précaution d'inverser le courant toutes les douze heures.

Une des difficultés du nouvel électrolyseur fut d'obtenir un travail absolument uniforme dans toute la masse, de telle sorte que la plaque du milieu, par exemple, produisît un effet utile aussi grand que les plaques extrêmes. La solution fut trouvée en montant les feuilles de platine sur des cadres isolants, faisant joint parfait contre les parois de la cuve. Dans ces conditions, le courant ne peut passer qu'à travers les plaques et toutes travaillent uniformément.

Les électrolyseurs de Lancey se composent de 13 plaques de platine ; ils marchent à 120 volts sous 150 ampères ; chacun d'eux absorbe par conséquent 25 chevaux. L'effet utile de chaque appareil en vingt-quatre heures est le blanchiment *poussé jusqu'à l'extra-blanc* de 750 kilogrammes de pâte au bisulfite. L'électrolyte consiste en une solution de sel marin pur, au titre de 2,5 Baumé. Cette solution sert indéfiniment. On compense simplement par addition de sel dans le circuit les pertes par entraînement mécanique dans les eaux de lavage de la pâte ; cette perte peut être évaluée à 20 kilogrammes par 100 kilogrammes de pâte blanchie.

Si l'on veut maintenant apprécier le rendement économique d'un appareil, il suffit de chercher le poids de chlorure qui, pratiquement, produirait le même travail blanchissant que l'électrolyseur. Or, pour blanchir de la pâte au bisulfite à l'extra-blanc, il n'est pas exagéré de compter sur une consommation de 20 kilogrammes de chlorure de chaux par 100 kilogrammes de pâte. L'équivalent en chlorure de la production journalière d'un électrolyseur peut donc être évalué à 150 kilogrammes Le prix de revient de cet équivalent de 150 kilogrammes de chlorure est évidemment fonction du coût de la force dont on dispose. Nous faisons le calcul pour des prix de cheval-vapeur variant de 300 fr. à 50 francs.

Force : 25 chevaux pendant 24 heures $\frac{25 \times 300 \text{ fr.}}{360}$ =	20,85
Sel : 20 kil. × 7,50 = 150 kil. à 2 fr.	3, »
	23,85
Ce qui met le chlorure électrolytique à 15,80 les 100 kil	15,80
Avec le cheval à 250 fr.	13,57
— 200 fr.	11,25
— 100 fr.	6,25
— 50 fr.	4,30

Il n'est pas compté de main-d'œuvre, car la conduite des électrolyseurs n'en exige aucune spéciale, le personnel du blanchiment pouvant en être chargé sans supplément.

De ces quelques chiffres, ressort immédiatement tout l'intérêt du blanchiment électrolytique pour les nombreuses usines ayant la force à bon marché et même pour celles qui n'ont pas la force hydraulique, étant donné surtout la supériorité incontestable de ce mode de blanchiment, au point de vue de la solidité des pâtes et de la possibilité de blanchir jusqu'à l'extra-blanc, toutes les matières, même celles, comme le phormium, que l'on ne peut blanchir au chlorure.

L'installation est des plus simples. Elle comprend :

1° Un électrolyseur.

2° Un bassin refroidisseur.

3° Une pile blanchisseuse.

4° Un tambour laveur.

5° Un bassin recevant les eaux enlevées par le tambour-laveur et les eaux d'égouttage de la pile, une fois le blanchiment terminé.

6° Une pompe centrifuge remontant les eaux dans le bassin.

7° Un bassin qui alimente les électrolyseurs.

La circulation est continue.

On peut compter que pour une usine blanchissant 3.000 kilogrammes de pâte de bois par jour, l'installation complètement neuve, sans utiliser les piles qui peuvent servir le plus souvent, coûterait 60.000 francs.

Or, une usine traitant 3.000 kilogrammes de la pâte par jour, soit 1.000.000 de kilogrammes par an, consommerait pour le blanchiment 200.000 kilogrammes de chlorure de chaux. En appliquant à cette consommation le prix de revient des 100 kilogrammes de chlorure indiqué plus haut, et en comptant le chlorure de commerce à 16 francs les 100 kilogrammes, on voit que le procédé électrolytique donne une économie annuelle de :

Avec cheval à 300 fr.	400 francs
— 250 fr.	4,860 —
— 200 fr.	9,500 —
— 100 fr.	18,700 —
— 50 fr.	23,400 —

Ce qui montre que, dès que le prix de la force tombe à un prix normal pour notre industrie, l'installation du procédé peut rapidement s'amortir.

Nous avons compté à 16 francs le chlorure, car il nous semblerait imprudent de le compter à un prix moins élevé.

En effet, si l'annonce de la mise en train de procédés électrolytiques nouveaux pour la production du chlorure a fait baisser ce produit jusqu'au prix de 16 francs, il ne faut pas perdre de vue que les gros producteurs actuels devront cesser la fabrication si le prix s'avilit encore.

C'est le chlorure seul qui, par son prix de vente rémunérateur, permet aux fabricants de soude par le procédé Leblanc, de vivre à côté des usines Solvay. Le chlorure qui était un sous-produit avant l'apparition de la soude à l'ammoniaque est devenu le produit principal de leur industrie, et la limite est bientôt atteinte au-dessous de laquelle on ne pourra plus marcher. (*L'industrie électrochimique*).

INTERDICTION DES ALLUMETTES
A PHOSPHORE BLANC EN SUISSE

(*Foreign Office Annual Series*).

Le 2 novembre 1898, une loi a été promulguée, prohibant la fabrication, l'importation, l'exportation ou la vente d'allumettes, dans la préparation desquelles entre du phosphore blanc. Toute fabrication doit cesser au 1er avril 1900 ; l'importation a pris fin dès le 1er juin 1899 de l'année courante. Il en est de même du phosphore blanc, à l'état élémentaire, si ce n'est pour des besoins scientifiques ou pharmaceutiques, et seulement avec l'autorisation des autorités compétentes. A partir du 1er janvier 1901, l'exportation et la vente seront considérées comme illégales.

LE MANGANÈSE ET LE CIMENT
A RIO-DE-JANEIRO

(*Foreign Office Annual Series*).

L'exploitation des minerais de manganèse, de création toute récente, est en augmentation assez sensible. En 1898, il a été exporté de Rio-de-Janeiro 26 000 tonnes, contre 15 800 tonnes en 1897. En 1898, 15 000 tonnes ont été exportées aux Etats-Unis, le reste, soit 11 000 tonnes, a été envoyé en Angleterre.

En ce qui concerne le ciment, la Belgique est le principal pourvoyeur de ce produit. Elle a importé, en 1878, 86 902 caisses ; la France vient en deuxième lieu, avec 24 845 caisses ; la troisième place est occupée par l'Angleterre, avec 13 264 caisses, et l'Allemagne n'arrive que quatrième, avec 10 210 caisses.

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. Francs.
Brome	24.500	20 100	110.700
Bromures	2.700	11.800	12 825
Iode brut ou raffiné	500	—	13.000
Iodures et iodoforme	200	—	5.600
Phosphore blanc	500	400	2.500
Acides — acétique	255 700	218 100	51.140
Acides — arsénieux	240.000	233 200	96.000
Acides — borique	339.300	163 500	152.685
Acides — chlorhydrique	930.800	967.300	37.232
Acides — citrique — liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.397.700	1.665.400	712.827
Acides — citrique — cristallisé	300	—	870
Acides — gallique cristallisé	1.400	1.800	5.180
Acides — nitrique	571.100	451.800	108.500
Acides — oléique	997 100	437.600	309.101
Acides — oxalique	263.600	202 300	184.520
Acides — stéarique	27 800	135.000	21 294
Acides — sulfurique	2.189.500	1.795.200	87.580
Acides — tannique	134.700	87.600	134.700
Acides — tartrique	39.100	72 400	96.577
Extrait de châtaignier, etc.	878.000	1.240.900	149.260
Oxydes — de cobalt — safre, smalt et azur	51.000	45.200	137.700
Oxydes — de cobalt — pur	5 700	4 900	108 300
Oxydes — de cuivre	12.400	29 300	12.772
Oxydes — d'étain	107.800	102.000	255.486
Oxydes — de fer	504.600	553.800	70.644
Oxydes — de plomb	790.700	998.300	308 373
Oxydes — d'urane	19.400	9.200	461.720
Oxydes — de zinc	1.028.400	618.400	483.348
Bioxyde de barium	237.000	135.300	237.000
Ammoniaque (alcali volatil)	62.700	51.800	11.913
Potasse et **Carbonate** de potasse	1.752.900	1.546.200	788.805
Cendres végétales vives ou lessivées	12.100	9.500	363
Salin de betteraves	1.051.700	266.100	157.755
Soude caustique	716.100	937.300	164.703
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) — brute	400	7.700	24
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) — raffinée — Sel de soude	91.900	95.800	7.352
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) — raffinée — Cristaux de soude	19.700	10.600	788
Natron	20.700	7.700	621
Bicarbonate de soude	553 400	811.700	116.214
Sels de soude non dénommés	138.000	212.400	12.420
Sel marin, sel de saline et sel gemme — bruts ou raffinés autres que blancs	275.300	218.400	412.950
Sel marin, sel de saline et sel gemme — raffinés blancs	3.300	1.300	8 250
Sels ammoniacaux — bruts	6.957.900	10.264.000	1.600.313
Sels ammoniacaux — raffinés	204.400	232.100	204.400
Sels d'étain	1.900	3.800	1.938
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	55.100	—	49.590
Acétate de plomb	18.600	27.800	9 620
Alcool méthylique	15.900	36 600	10.017
Alumine anhydre	200	190.700	100
Alun d'ammoniaque ou de potasse	21.300	19.200	2.556
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	12.000	38.600	3.600
Borax mi-raffiné ou raffiné	51.700	69.100	18.612
Borate de chaux	3.452.900	2 017.300	517.935
Carbonates de magnésie	90 200	65.300	49.610
Carbonates de plomb	877.700	663.500	324.749
Chlorures de chaux	747.400	636.400	106.036
Chlorures de potassium	8.331.800	6.841.000	1.233.083
Chromates de plomb	15.200	19.200	15.200
Chromates de potasse et de soude	1.328.100	1.335.700	889 827
Éther acétique et sulfurique	2.000	300	3.200
Chloroforme	2.100	3.700	6.300
Collodion	1 100	400	2 200
Glycérine	129.500	149.300	116.460

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES

FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. Francs.
Brome	300	—	945
Bromures	700	300	2.324
Iode brut ou raffiné	400	—	8.320
Iodures et iodoforme	18.400	1.300	412,160
Phosphore — blanc	94 300	78 600	330 050
Phosphore — rouge	19 400	16.900	131.920
Acides — acétique	115.600	94.600	39 304
Acides — arsénieux	9.700	5 000	3.880
Acides — borique	184.600	143.900	99.684
Acides — chlorhydrique	1 519.400	611.300	75 970
Acides — citrique — liquide (jus de citron naturel ou concentré)	18 100	25.100	9.231
Acides — citrique — cristallisé	72.400	56.700	188.964
Acides — gallique cristallisé	15 200	13.300	53 200
Acides — nitrique	656.100	446.800	124 659
Acides — oléique	2.823.700	4.308 600	875.347
Acides — oxalique	18.900	59.100	12 663
Acides — stéarique	404 900	1.002.000	315.822
Acides — sulfurique	2.043.600	1.443 400	102.180
Acides — tannique ou tanin	8 700	20.300	17.052
Acides — tartrique	429.800	232.900	2.083.096
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	15 636 200	13.039.400	2.658.154
Oxydes — de colbat — safre, smalt et azur	900	800	2.430
Oxydes — de colbat — pur	3 000	400	51.300
Oxydes — de cuivre	3.900	15.400	4.368
Oxydes — de fer	36.800	33.700	5.152
Oxydes — de plomb	159.500	394.700	62.250
Oxydes — de zinc	1.026.700	752.200	513.350
Bioxyde de barium	400	1.100	376
Ammoniaque (alcali volatil)	75.500	94 300	14.345
Magnésie calcinée	17.900	25.500	25.060
Potasse et **Carbonate** de potasse — Angleterre	1 845.900	2.186.600	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Belgique	2.930.800	4.575.600	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Autres pays	468.700	246 700	
TOTAUX	5 345.400	7.008.900	1.924 344
Cendres végétales vives ou léssivées	9.300	14.300	279
Salin de betterave	29 500	147.900	3 540
Soude caustique	1.090.500	1.412.900	250.815
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) — brute	514.200	1.558.700	28.866
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) — raffinée — Sel de soude	19.605.100	17.937.900	1.764.459
Soude naturel. ou artificielle (carbonate de soude) — raffinée — Cristaux de soude	1.758.300	2.243.300	87.915
Natron	11.300	12.200	452
Bicarbonate de soude	25 800	28.700	5.418
Sels de soude non dénommés	131.300	644.000	11.817
Sel marin, sel de saline et sel gemme — bruts ou raffinés autres que blancs	592.525	747.231	888.788
Sel marin, sel de saline et sel gemme — raffinés blancs	144.062	185.116	360.155
Sels ammoniacaux — bruts	1.000.600	1.000.600	357.696
Sels ammoniacaux — raffinés	63 500	63.500	100 260
Sels — de cobalt	12.000	12.000	13 680
Sels — d'argent	700	700	126.000
Sels — d'étain	21.900	21.900	30.422
Sels — de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	18.000	—	8.460
Acétates — de cuivre — brut	122.200	211.800	109.980
Acétates — de cuivre — raffiné, en poudre	135.600	72.100	164.076
Acétates — de cuivre — cristallisé	120.900	185.500	206.739
Acétates — de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates — de plomb	3.300	59.400	1.716
Acétates — de soude	206.900	393.500	51.725
Acool méthylique	269.600	196.800	150.976
Alumine anhydre	100	300	42
Alun d'ammon. ou de potasse	115.200	86.000	14.976

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Nitrates de potasse	383.800	522.100	165.034
Nitrates de soude, Chili	155.872 400	144.799.400	
Nitrates de soude, Autres pays	1.308.536	1.372.000	
Totaux	155.895.900	146.171.400	28.061.262
Oxalate de potasse	22.400	11.200	20.160
Silicate de soude ou de potasse	94 100	109.300	8.469
Sulfates d'alumine	1.387.500	1.017.800	124.875
Sulfates de cuivre	19.620.200	24.185.500	7.455.676
Sulfates de fer	22.000	18.500	880
Sulfates de magnésie calciné	977.500	567.600	68.425
Sulfates de potasse	1.679.100	1.257.900	369.402
Sulfates de soude	71.200	87.300	2.848
Sulfate et autres sels de quinine	—	—	—
Sulfite et bisulfite de soude	28.900	30.200	3.468
Hyposulfite de soude	6.000	28.000	1.320
Sulfure de mercure en pierres	—	100	—
Sulfure de mercure pulvérisé	10.400	10.200	62 400
Tartrates de potasse, Lie de vin	3.528 800	4.259 200	776 336
Tartrates de potasse, Tartre brut	1.026.308	1.078.900	1.436 820
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	56 500	61.000	83.620
Tartrates de potasse, Crème de tartre	79.370	166.400	135.603
Prussiate de potasse	5 400	9.000	7.290
Superphosphates de chaux	40.781.000	59.229.700	2.446.860
Engrais chimiques	25.375 600	25.375.600	4.223.800
Produits dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	23.617.200	15.281.900	2.361.770
Produits dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	829.300	770.500	3.151.340
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	62 400	34 400	312.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Kil.	44 600	35.300	901.812
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool, Fr.	86 300	236.700	86 300
Produits chimiques non dénommés, autres, Id.	112.900	13.100	818.525
Produits chimiques non dénommés, autres, Fr.	2.769.400	2.257.500	2.769.400

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Cochenille	126.600	207.160	354.480
Kermès animal	700	—	1.050
Indigo, Indes anglaises	486.500	486 100	
Indigo, Autres pays	176.000	233.900	
Totaux	662.300	720.000	6.623.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	300	—
Cachou en masse	2.461.900	3.175.800	1.280.188
Rocou préparé	29.700	224.700	20.196
Orseille préparée, humide en pâte	6.600	7.800	3.168
Orseille préparée, sèche (Cudbéard ou extraits)	—	—	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	—	500	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Autres	73.900	50.600	73 900
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	1.900	3.300	4.940
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	165.400	80.4000	430.040
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	413.300	487.000	2.169.825
Outremer	63.300	77.800	75.960
Bleu de Prusse	24.900	26.100	62.250

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax brut	246.500	184.000	76.920
Borax mi-raffiné ou raffiné	205 000	180.000	73.800
Borate de chaux	4.000	173 300	600
Carbonates de magnésie	7.400	1.700	4.366
Carbonates de plomb	76.800	594.400	28.416
Chlorates de potasse	265.300	528.300	214.893
Chlorates de soude, de baryte et autres	426.300	317.800	724.710
Chlorures de chaux	7.435.000	7.332.400	1.263.910
Chlorures de magnésium	12.400	19.600	744
Chlorures de potassium	119.200	99.500	19.072
Chromates de plomb	5.900	41.000	5.900
Chromates de potasse et de soude	4.900	5.600	3 528
Éther acétique et sulfurique	43.500	39.500	73.950
Chloroforme	2.000	1.400	6.040
Collodion	1.100	1.700	1.870
Glycérine	3.724.400	3.722 600	3.836.132
Kermès minéral	104.200	169.000	177.140
Nitrates de potasse	682.800	354.600	300.432
Nitrates de soude	4.349.100	3.495.700	782.838
Oxalate de potasse	11.000	3 500	9 900
Pyrolignite de fer	335.900	490.300	16.795
Pyrolignite de plomb	500	78.900	190
Pyrolignite de chaux	112.100	97.800	15.694
Silicates de soude ou de potasse	242.200	141.400	24.220
Sulfates d'alumine	6.800	7.400	612
Sulfates de cuivre	969.100	1.099.100	387 640
Sulfates de fer	730.800	625.200	29.232
Sulfates de magnésie calcinée	373.400	74.600	29.872
Sulfates de potasse	253.400	133.400	55.748
Sulfates de soude	10.093.600	7.577.900	504.680
Sulfates de zinc	11.000	22.400	1.430
Sulfate et autres sels de quinine	25.000	8.700	1.000.000
Hyposulfite de soude	11.900	5.300	2.737
Sulfure de mercure pulvérisé	300	400	1 692
Tartrates de soude, Lie de vin	357.600	429.500	78.672
Tartrates de soude, Tartre brut	2.622.700	1.515.100	3.540 645
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	4.900	192.000	7.497
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.049 200	732.100	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	607.300	516.800	
Totaux	1.656.500	1.248.900	2.832 615
Tartrates de soude, Autres	300	500	675
Prussiate de potasse	226.300	160.300	307.768
Superphosphate de chaux	35.909.300	29.896.600	2.513 651
Engrais chimiques	48.324.300	49.627.600	4.832.430
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	997.900	538.300	239.496
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	395 900	170.200	760.128
Celluloïd brut	80.000	49.400	576 000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	28.400	19.000	538.464
Produits chimiques non dénommés, autres	3.461.500	2.351.500	1.903.825

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Cochenille	103.300	130.900	289.240
Kermès animal	400	1.400	600
Indigo	182.600	208.100	1.552.100

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Carmins communs	700	600	3 500
Carmins fins	—	—	—
Vernis à l'alcool	7.600	5.500	19.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	574.800	533.700	862.200
Encre à dessiner en tablettes	1.600	500	16.000
Encre à écrire ou à imprimer	18.700	23.300	37.400
Noir d'imprimeur en taille-douce	4.200	2.700	6.720
Noir d'Espagne et de fumée	687.500	533.700	226.875
Noir minéral naturel	96.500	64.700	13.510
Crayons simples en pierres	58.700	43.000	52.830
Crayons composés à gaine de bois	51.700	71.300	155.100
Mines pour crayons (noires et de couleur)	400	1.400	400
Charbons préparés pour éclairage électrique	20.900	18.800	41.800
Ocres broyées ou autrement préparées	264.300	310.500	15.858
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	98.900	134.700	17.802
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	14.200	11.600	14.484
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	40.300	38.700	13.702
Talc pulvérisé	2.147.600	1.450.100	107.380
Couleurs broyées à l'huile	35.000	33.400	28.350
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	58.000	89.700	38.860
Couleurs non dénommées — Kil.	28 800	46.300	288.000
Couleurs non dénommées — Fr.	223.100	223.600	223.100

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	75.700	189.900	34.065
Curcuma en racine	170.300	93.000	68.120
Curcuma en poudre	2 300	2.300	920
Quercitron	525.600	510.200	68.120
Lichens tinctoriaux	99.500	120.200	34.825
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	361.300	377.100	
— Algérie	2.057.903	3.476.300	
— Autres pays	221.500	307.600	
Totaux	2.640.700	4.161.000	250.867
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Italie	3.213.400	4.007.700	
— Autres pays	723.600	531.800	
Totaux	3.937.000	4.539.500	787.400
— moulus — Italie	1.877.100	1.843.500	
— Autres pays	100.000	52.300	
Totaux	1.997.100	1.895.800	434.962
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues — Turquie	758.900	1.291.600	
— Autres pays	1.155.100	1.152.700	
Totaux	1.914.000	2.444.300	2.488.200

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	31.300	37.300	42.568
Cachou en masse	93.200	99.500	48.464
Rocou préparé	48.800	68.300	33.184
Orseille préparée humide en pâte	36.300	31.200	17.424
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	12.600	20 000	19.152
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales — Garancine	35.500	7.500	40 825
— Autres — Allemagne	3.902 100	3.397.100	
— Belgique	925.400	1.572.700	
— Angleterre	643.700	816.800	
— États-Unis	368.600	312.700	
— Autres pays	2.727.300	1.862.300	
Totaux	8.567.100	7.961.600	7.282.035
Teintures dérivées du goudron de houille — Alizarine artificielle	26.400	3 900	38.016
— Acide picrique	700	1.000	1.456
— Autres	355.500	333.500	1.084.275
Outremer	498.000	373.706	453.180
Bleu de Prusse	15.200	22 900	32.224
Carmins communs	5.300	2.700	21.200
Carmins fins	2 800	1.700	89.600
Vernis à l'alcool	58.900	53.700	144.305
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	486.800	423.300	477.064
Encre à écrire ou à imprimer	762.200	779.100	1.219.520
Noir d'ivoire	300	500	243
Noir d'imprimeur en taille-douce	100	—	160
Noir de fumée	278.900	63.300	92.037
Noir minéral	18.200	45.100	2.548
Crayons composés à gaine de bois	17.500	21.000	47.250
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	330.200	217.400	594.360
Ocres broyés ou autrement préparés	11.646.300	10.910.900	698.778
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	29.100	10.500	29.682
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	6.800	10.800	2.312
Talc pulvérisé	2.850.300	2.545.100	171.018
Couleurs fines pour tableaux	1.100	2.800	8.250
Couleurs broyées à l'huile	929.000	1.041.600	752.490
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	134.900	159.600	90.383
Couleurs non dénommées	251.400	156.700	588.276

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	17.600	13.900	9 504
Curcuma en racine	36.000	3 900	14.400
Curcuma en poudre	1.400	500	574
Quercitron	1.100	—	143
Lichens tinctoriaux	4.500	3.700	1.575
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	6.813.700	7.054.700	
— Allemagne	16 998.100	16.579.300	
— Suisse	3.925.100	3 358.800	
— Autres pays	1.540 000	845.000	
Totaux	29 276.900	27.837.800	3.074.074

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	272.100	30.300	40 815
Safran. Espagne	17.200	26.300	
Safran. Autres pays	600	1.000	
Totaux	17.800	27.300	1.157.000
Autres teintures et tanins	151.800	191.400	22.770

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	1.727.800	9.077.600	
d'olive. Italie	3.458.200	2.642.200	
d'olive. Algérie	2.019.900	1.221 200	
d'olive. Tunisie	12.970.200	2.434.600	
d'olive. Autres pays	170 600	600.400	
Totaux	20.534 700	15.976.000	10.177 350
de palme. Côte oc. d'Af	62.500	10.500	
de palme. Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	3.400.100	2.261.500	
de palme. Autres pays	3.491.400	2.108.700	
Totaux	6.854.000	4.380.700	2.261.820
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	536.900	682.100	225.498
de ricin et de pulghère	19.500	5.200	7.800
de lin	106.700	87.900	83.077
de ravison	3.900	1.100	2.262
de coton	44.322.800	36.984.000	17.285.892
de sésame	4.500	6.900	1.890
d'arachides	1.500	6.700	600
de colza	2.300	10.100	1.104
de moutarde	—	—	—
d'œillette	500	800	415
de pavot	—	—	—
de navette	10.500	10.300	7.035
autres	9.000	38.900	5.040
Huiles fixes aromatisées	200	200	2.100
Huiles volatiles et essences — de rose	360	1.235	306.000
de géranium rosat	4.500	1.488	161.000
toutes autres	151.300	174.500	5.295.500
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	188.200	149.400	188.200
Gommes pures — d'Europe	17.400	10.000	12.180
exotiques	3.635.500	3.128.100	4 201.470
Gemmes et résines brutes, colaphanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	241 600	239.700	19.328
Goudron végétal	677.700	857.000	88.101
Huile de résine	19.900	23.200	3.184
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	1.400	3.800	51.744
Autres	1.384.500	1.248.200	3.115.125
Essences de térébenthine	47.600	50 600	30.940
Baumes. Benjoin	44.500	17.300	125.490
de copahu	5.500	3.200	22.990
autres	26 300	27.500	168.320
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	378 500	315.800	787.280
Camphre raffiné	2.400	10.000	6.512
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	3.406.900	2.647.300	20.986.504

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	119.600	69.700	16.744
moulus	55.500	109.700	4.995
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	26.000	31.400	33.800
Libidibi et autres gousses tinctoriales	18.900	45 000	2.835
Safran	10.900	18.000	1.035 500
Autres teintures et tanins	77.900	64.400	11.685

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Huiles fixes — d'olive	4.179.700	2.591.300	2.466.023
de palme	79.100	318.700	31.640
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	4.830.200	3.014.100	2.173.590
de lin	905.700	895.000	280.767
de coton	1.542.800	1.480.000	617.120
de sésame	5.650.300	7.110.600	2.429 629
d'arachides	2.265.000	1.605.000	833 350
de colza	1.696.000	3.020.600	576.640
d'œillette	472 900	721.400	250.637
de ricin et de pulghère	4.418.700	3.885.800	2.209.350
de pavot	240.400	229.300	108.180
de ravison	24.200	38.800	11.858
autres	834 400	624.300	333.760
Huiles fixes aromatisées	5.300	12.700	44 202
Huiles volatiles ou essences — de rose	400	1.100	170.000
de géranium-rosat	7 800	16.100	218.400
autres	199.700	206.900	5.591 600
Cire végétale de carnauba, de mytica et autres	4.900	4.000	4.900
Gommes pures — d'Europe	43.000	19.600	30.100
exotiques — Angleterre	926.000	485.700	
exotiques — Autres pays	1.563.500	1.210.300	
Totaux	2.499.500	1.696.000	2.838.030
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	7.946.300	5 555 200	635.704
Goudrons	422.600	228 000	67.616
Huile de résine	352.000	333.600	49.280
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	100	—	3.696
autres	181.400	223.700	408.150
Essence de térébenthine	2.777.400	401.700	1.527 570
Baumes — Benjoin	17.900	12.500	50.478
de copahu	100	700	418
autres	2.300	2.400	14.720

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Glu	2.000	500	2.450
Manne	10.500	9.900	33 600
Aloès	18.000	18 100	8.640
Opium	3 700	4 000	81.400
Jus de réglisse	196.900	225.200	214.621
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	500	500	1.200
Racines — Guimauve et althéa	7 .700	300	7.315
Réglisse	1.346.900	1.068.000	538.760
autres	615.900	482.700	2 255.650
Herbes, fleurs et feuilles	434.400	577.500	1.068.650
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	61.600	47.200	61.600
de quinquina	599 400	560 000	1.126.872
autres	15.400	13.500	15 800
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	39.500	19.500	29.625
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	4 800	5.700	1.920
Casse et tamarins	15.200	16.500	8.360
autres	567.500	480.800	1.532.210

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	613.168	330.060	1.418.286
Soufre — non épuré (minerai compris). Qm.	694.648	731.079	7.641.128
épuré, en canons. »	969	3.305	14 535
sublimé »	29.287	8.258	527.166
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre. »	29.313.500	21.631.600	
Belgique. »	17 113 300	14.249.500	
Allemagne. »	3.634.300	3.303.400	
Autres pays. »	38.000	32 000	
Totaux Qm.	50.099.100	39.216.500	96.190 272
Houille carbonisée (coke). — Belgique. »	3.108 200	3.145.500	
Allemagne. »	3.644.700	3.575 600	
Autres pays »	128.400	120.700	
Totaux. Qm.	6.481.800	6 841.800	16.377.494
Graphite et plombagine »	14.818	12.309	370.450
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	1.047.558	1.200.568	3.875.965
Bitumes »	179.481	103 803	1.076 886
Cire minérale ou ozokérite. — brute. Kil.	115.300	113.700	103.770
raffinée. »	192.600	222 600	269.640
Jais »	10.000	5.000	70 000
Succin »	2.100	3.900	105.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids — Russie. Qm.	302	83	
États-Unis	992.489	1.121.844	
Autres pays.	155	375	
Totaux Kil.	992.946	1.121 302	9.632.576
Quantit. imposées au volume.	225.600	237.350	
Russie. Hect.	188.376	198.187	
États-Unis	141.700	189.049	
Autres pays.	113.360	151.239	
	—	—	
	—	—	
Totaux. Hect.	367.300	426 399	2.926.952
Qm.	301.736	349.426	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids. Qm.	6	15	88
Quantit. imposées au volume. — Russie. Hect.	600	7 913	
États-Unis	97.800	96.068	
Autres pays.	13.100	8.625	
Totaux	111.500	112.616	1.302.626

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre. brut	3.800	2.000	7.904
Camphre. raffiné	34.400	6.800	99.072
Caoutchouc et gutta-percha	1.282 800	1.271.700	7.902 048
Glu	1.500	1.700	1.905
Manne	300	1.300	960
Aloès	1.600	900	768
Opium	200	300	3.520
Jus de réglisse	217 300	159.400	236.857
Racines — Guimauve et althæa.	9.200	6.000	8.740
Réglisse	212.700	240 200	85.080
autres	519.000	447.300	1.816 500
Herbes, feuilles et fleurs	413.200	410.600	1.033.000
Écorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés.	27 500	29.200	27.500
de quinquina.	16.600	41 500	31.208
autres	16.000	5.200	16.000
Lichens	88 400	68.800	66.300
Fruits. — Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	700	200	280
Casse de tamarin.	33.100	60.400	18.205
autres	367.300	304.100	991.710

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES
HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1899. kilog.	1898. kilpg.	1899. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.	253.592	311 876	613.421
Soufre. — non épuré, minerai compris. Qm.	214.878	57.957	2.363.658
épuré, en canons ou autrement. Qm.	17.829	19.147	267,435
sublimé, fleur de soufre. Qm.	69.155	55 943	1.244.790
Houille (Quint. métr.) crue. — Belgique. Qm.	3.010.100	2.943.500	
Italie. »	80.400	179.100	
Suisse »	926.000	981.900	
Turquie. »	11.600	100	
Égypte. »	2.500	—	
Algérie »	4.400	30.300	
Autres pays »	604.000	740.400	
Provisions de bord. — Navires franç. »	1.235 900	1.091 400	
Navires étrang. »	272.200	478.000	
Totaux Qm.	6.147.100	6.444.700	11.679.490
carbonisée (coke) »	288.100	320.800	662.630
(Cendres de). »	20.400	16 600	10.200
Graphite ou plombagine »	2.203	1.343	57.575
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	121.158	133.442	448.285
Bitumes »	149.867	121.493	899.202
Huiles de pétrole et de schiste — brutes (Qm.) — Provisions de bord. Navires français.	—	13	
Navires étrangers	—	4	
Autres destinat.	104	213	
Totaux	104	230	832
raffinées et essences (Hect.) — Provisions de bord. Navires français.	100	600	
Navires étrangers	100	500	
Autres destinat.	17.200	21.100	
Totaux	17.400	22.200	194.880

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1988. kilog.	1899. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. Qm	138.576	134.120	
Aut. pays.	105.687	84.378	
Totaux	244.263	218.498	3.303.647
Paraffine	3.617	8.820	217.020
Vaseline	211	291	13.715
Or et platine — Minerai. Kil.	6.700	2.400	614.790
battus en feuilles. Gr.	140.500	302 900	3.056.960
tirés ou laminés. Gr.	1.119 600	280.300	1.947.000
filé. Gr.	136.500	51.700	44.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. Gr.	153.100	111.400	1.009 400
Argent — Minerai. Kil.	535.900	745.200	639.520
battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	939.500	572.600	124.787
Cendres d'orfèvres. Kil.	249.100	242.800	915 000
Aluminium. Kil.	5 700	2.700	20.650
Fer minerai. Qm.	9.522 389	10.434.688	8.570.150
Cuivre minerai. Qm.	59.392	42 003	7.127.040
Plomb minerai. Qm.	64 627	88.793	1.034 032
Etain minerai. Qm.	1.796	1.796	76.020
Zinc minerai. Qm.	385.392	211.402	8.478.624
Nickel minerai. Qm.	219.989	99.678	7.690.615
Cobalt minerai. Qm.	14 164	5.165	2.832.800

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises — Guadeloupe.	10.704 700	9.201.400	
Martinique.	15.710.700	11.232.400	
Réunion.	22.719.800	18.788.080	
Mayotte.	835 100	1.762.600	
Nossi-Bé.	28.000	64.400	
Autres poss.	119.200	75.500	
Totaux	50.117.500	41.127.300	15.536.425
étrangers de canne. — Égypte	190.200	855.900	
Indes holla.	—	2.900	
Autres pays.	956.400	138.200	
Totaux	1.146.600	997.000	355.446
Étrangers de betterave.	—	200	—
Vergeoises	236 500	142.400	73.315
Sucres raffinés. candis	21.500	32.300	9 030
autres	13.300	11.900	3.990
Mélasses pour la distillation. — Belgique.	—	243.100	
Allemagne.	—	505.100	
Autres pays.	463 700	1.733.550	
Totaux	463.700	2 481.700	27.822
Autres	18.400	11.400	1.656

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Engrais — Guano. Pérou.	1.279.000	—	
Autres pays.	145.200	1.058.900	
Totaux	1.424.200	1.058.900	274.840
autres (non compris les superphosphates de chaux)	28.272.100	30.045.900	2.216.768

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Huiles lourdes. (Qm.) Provisions de bord. Navires français	1.432	1.918	
Navires étrangers	115	118	
Autres destination	8.559	7 616	
Totaux	10.106	9.652	121.272
Paraffine Q. m.	274	177	16.440
Vaseline Q. m.	194	110	12.610
Or et platine. battus en feuilles. Hect.	1.737	4.417	555.840
tirée ou laminés. Hect.	19.236	5.045	5.770.800
filés. Hect.	21	239	1.050
Platine brut, en masse, lingots, etc. Hect.	2.480	8.638	496 000
Argent battu, tiré, laminé ou filé. Hect.	50.322	11.872	503.220
Cendres d'orfèvre. Kil.	75 600	70 900	151.200
Aluminium. Kil.	56 800	79 900	198.800
Fer minerai. Q. m.	8.140	10 688	976 800
Cuivre minerai. Q. m.	17 830	20.003	1.783.000
Plomb minerai. Q. m.	20.474	71.867	327 584
Étain minerai. Q. m.	1 656	445	993.60
Zinc minerai. Q. m.	346.708	271.041	7.627.576
Nickel minerai. Q. m.	174	1.900	—
— affiné en lingots ou masses brutes. Kil	138.200	239.400	483.700
Cobalt minerai. Q. m.	252	146	50.400

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises	17.893 900	5.955.000	5.547.109
de l'étranger.	—	—	—
indigènes. Angleterre.	58.376.300	85.267.400	
Autres pays.	11.747.900	4.274.300	
Totaux.	70.124.200	89.541.700	18.933.534
Sucres raffinés. candi.	88 500	164.700	37.338
en pains ou agglomérés. Angleterre.	25.249.700	25.215.200	
Belgique.	48.800	48.400	
Russie.	100	—	
Suède.	—	—	
Italie.	87.100	67.100	
Suisse.	6.020.300	6.296.700	
Grèce.	200	200	
Turquie.	4.941.700	3.807.000	
Égypte.	2.100	25 400	
Maroc.	5.137 000	4.052.800	
Uruguay.	59 900	34.700	
Rép. Argent	1.233.400	914.600	
Chili.	18.700	18 900	
Algérie.	6.972.700	6 132.900	
Tunisie.	2.492.300	911.400	
Autres pays	8.706.900	5.562.200	
Totaux.	60 970.900	53.087.500	18.291.270
raffiné, autre.	3.143.500	6.357.600	880 180
vergeoises	3.972 100	2.844.200	1.112.188

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS, DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Engrais. Guano	425.300	203.200	85.080
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres y compris les résidus de noir animal	12.659.000	11.786.600	1.012.720

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Os calcinés à blanc	2.437.200	1 681.300	292.464
Noir d'os (noir animal)	816.900	1.153.300	179.718
Oreillons	4.347.100	4.628.100	887.420
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.910.400	3.383.100	2.932.800

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Éponges brutes	165.000	166.000	3.135.000
Éponges préparées	8.200	6.900	385.400
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) . . . gr.	1.434.700	921.400	2.510.725
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris,	3.600	8 200	385.400
Autres substances	15.700	5.700	37.680

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Os calcinés à blanc	48.400	16 500	5.808
Noir d'os (noir animal)	1.019.700	528.800	224.334
Oreillons	1.494.800	908.000	298.960
Autres produits et dépouilles d'animaux	126.800	165.900	95.100

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1899. kilog.	1898. kilog.	1899. francs.
Éponges brutes	16.400	18.100	280.440
Éponges préparées	13.500	6.900	571.050
Musc	28.400	21.000	49.720
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	—	—	—
Autres substances	4 800	10.800	11.520

LE BLANCHIMENT ÉLECTROCHIMIQUE

La maison F. Gebauer, qui utilise dans son usine de blanchiment de Charlottenbourg des électrolyseurs Kellner, a fait subir quelques modifications aux opérations électrolytiques.

Les électrolyseurs Kellner sont à électrodes bipolaires. Ces dernières sont formées de plaques de verre entourées de fil de platine-iridium. Les deux électrodes terminales de chaque appareil sont des treillis en fil de platine-iridium. La solution saline passe de l'électrolyseur dans un serpentin refroidisseur qui se trouve au-dessous, puis est ramenée dans l'électrolyseur par une pompe centrifuge en plomb durci. La circulation de l'électrolyte doit durer jusqu'au moment où ce dernier a atteint le titre voulu de chlore actif. La circulation de l'électrolyte dans le réfrigérant a pour but d'en maintenir la température entre 20 et 25° de façon à empêcher la formation de chlorate de soude et de prévenir ainsi les pertes de force. Le degré de concentration de la solution saline et la durée de travail de la solution sont réglés sur le prix du sel et de la force.

D'après le D[r] Otto Prelinger, les électrolyseurs Kellner employés en combinaison avec le dispositif de circulation F. Gebauer donnent d'excellents résultats.

Après trois heures d'électrolyse à 114 ampères sous 112 volts (19 HP) une solution de 650 litres à 10°B. renfermant 110 kilogrammes de sel par mètre cube contient 0,85 p. 100 de chlore actif, ce qui représente 5,5 kilogrammes de chlore pour 650 litres d'électrolyte.

En estimant le cheval-an (360 jours) à 100 francs et le prix du sel dénaturé à 5 francs les 100 kilogrammes nous aurions donc en France les prix suivants :

650 litres à 71.5 kilos de sel. . . . . Fr.	3,575
19 HP pendant trois heures	0,657
	4,232

Soit 4 fr. 232 les 5,5 kilogrammes. Le kilogramme de chlore reviendrait donc à 0 fr. 77 non compris l'amortissement du matériel, etc.

(*L'industrie électro-chimique*).

PEINTURE INDUSTRIELLE

La peinture industrielle que nous appellerons ainsi par opposition à la peinture décorative a pour but essentiel de protéger contre les intempéries les surfaces sur lesquelles elle est appliquée.

Son but même indique les propriétés qu'elle doit posséder et dont la principale est sans contredit l'inaltérabilité. Le produit formant la base essentielle de la peinture industrielle est l'huile de lin. Ses propriétés siccatives donnent en effet le moyen de recouvrir avec elle les surfaces à protéger d'une couche mince dont la résistance aux agents atmosphériques est d'autant plus grande que sa pureté est elle-même plus parfaite. Mais l'huile seule est trop fluide pour pouvoir être employée ainsi, et on a l'habitude d'y incorporer un certain nombre de substances qui lui donnent plus de corps et permettent à la couche déposée par le pinceau d'avoir une certaine épaisseur.

Les matières ainsi incorporées doivent jouir de certaines propriétés parmi lesquelles nous mettrons en premier lieu l'inaltérabilité absolue. Cette qualité ne se rencontre que dans un certain nombre de produits, notamment les oxydes métalliques, tels que les oxydes de fer, de zinc, etc. Nous mettons à part les oxydes de plomb qui, outre leur sensibilité aux émanations sulfureuses, réagissent d'une manière spéciale sur l'huile de lin en augmentant très considérablement sa siccativité, mais par contre en diminuant notablement sa résistance aux agents atmosphériques.

Considérant le rôle inerte des matières en suspension dans l'huile de lin, nous pouvons dire, et l'expérience le démontre tous les jours, qu'une peinture sera d'autant plus résistante que sous un volume

donné elle aura une densité moindre, et par conséquent contiendra plus d'huile de lin. C'est ce qui fait que les meilleures peintures industrielles sont celles qui sont obtenues par le mélange d'oxydes légers avec l'huile de lin. Ces oxydes légers sont les terres, les ocres, les oxydes de fer et l'oxyde de zinc. Les peintures composées avec ces produits contiennent en effet environ le tiers de leur poids d'huile de lin, tandis qu'une peinture jadis très employée, et dont on a maintenant reconnu les inconvénients, je veux dire le minium, n'en contient guère que le sixième de son poids, soit moitié moins que les précédentes.

Cela ne veut pas dire qu'il faille absolument prohiber les oxydes de plomb dans les peintures industrielles, mais simplement que l'on ne doit les employer que dans la proportion nécessaire pour obtenir une siccativité suffisante.

Pour donner plus de fluidité aux peintures obtenues par le mélange intime d'huile de lin avec une poudre colorante, il est également d'usage d'y ajouter une certaine quantité d'essence de térébenthine. Ce produit agit sur la siccativité du mélange en lui ap-

portant la sienne propre. Mais il faut observer que l'essence de térébenthine sèche en se résinifiant et que la petite quantité de résine ainsi formée suffit pour diminuer sensiblement la résistance de la peinture aux agents atmosphériques. C'est cette observation qui a conduit à chercher d'autres produits pour donner aux peintures une fluidité convenable. Les huiles essentielles de goudron et de pétrole remplissent parfaitement ce but, et si leur emploi ne s'est pas encore généralisé, cela tient à leur odeur un peu plus forte que celle de l'essence de térébenthine, et surtout à la routine qui existe dans toutes les professions où les artisans font eux-mêmes la préparation de leurs produits.

Il faut toutefois remarquer que, si l'on excepte les huiles essentielles provenant de la distillation des schistes, les autres huiles minérales n'ont pas une odeur beaucoup plus pénétrante que l'essence de térébenthine. Comme elles s'évaporent complètement, elles laissent seule l'huile de lin avec les substances solides qu'on y a incorporées, et la peinture ainsi préparée présente son maximum de résistance.

Les peintures obtenues par les procédés indiqués ci-dessus sont en général mates. Si l'on veut leur donner un certain brillant, il faut y incorporer un peu d'huile de lin cuite. De nombreux fabricants ont cru bien faire en ajoutant des gommes ou des résines dans leurs produits, ils ont pu obtenir ainsi une apparence très satisfaisante et même flatteuse, mais nous devons insister sur ce fait, c'est que ces effets n'ont été obtenus qu'aux dépens de la qualité du produit et par suite de sa durée.

(*La Vie Scientifique*).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LES TARTRES

Par **M. R. Hedger Wallace.**

(*Journ. of the Soc. of Arts.*)

Le tartre est un bon exemple de ce qui constitue un sous-produit agricole, cette substance se rencontrant en abondance dans les districts vinicoles de France, d'Allemagne, d'Italie et d'Espagne. Le tartre brut constitue un sous-produit de la fermentation vineuse. Il existe à l'état soluble dans le jus du raisin et le suit dans sa transformation en vin au moyen de la fermentation ; mais à ce moment il se forme de l'alcool qui, restant dans la liqueur en fermentation, cause la précipitation du tartre. Quelques vins, s'ils sont mis en bouteilles sans être complètement faits, s'enrichissent en alcool par la conservation, et il se produit une nouvelle précipitation de tartre caractérisée par la formation d'une croûte au fond de la bouteille. Cette substance forme un dépôt cristallin en croûte à l'intérieur — fond et parois — des barriques en bois, cuves ou baquets dans lesquels la fermentation vineuse se produit. Ce dépôt, cependant, ne se produit que pendant la fermentation, jamais après. Quand le vin a été soutiré, le dépôt est enlevé des parois par râclage, et l'on obtient une croûte dure, brillante et cassante, se réduisant facilement en poudre. Les cristaux sont blancs ou légèrement colorés suivant les caractères du vin dans lequel il se sont déposés. Ceux que l'on extrait des fûts à vin blanc sont de couleur crème foncé tandis que ceux des fûts à vin rouge présentent une teinte rosée. Le tartre provenant des vins blancs contient un peu moins d'impuretés que l'autre, mais, raffinés, les deux produits sont identiques. La quantité fournie varie aussi avec la qualité du vin. Le vin blanc produit moins que le rouge, le vin fort plus que le vin léger. La localité influe, semble-t-il, sur la production.

On dit que les provinces méridionales de l'Italie produisent plus de tartre que toute autre partie de ce pays ; et les vignerons du Pfalz, contrée s'étendant à l'ouest du Rhin, prétendent que le vin fait avec les raisins récoltés sur les pentes des montagnes ou des collines exposées au nord rendent plus de tartre que le vin fait avec les fruits récoltés sur les pentes méridionales exposées au soleil. En France, les vins produisant les plus grandes quantités de tartre sont ceux de la partie méridionale, et, en conséquence, le commerce en est limité presque entièrement aux régions qui environnent Marseille, Bordeaux et Lyon. On sait que, dans beaucoup de cas, les vignerons ou les négociants en vin sont obligés de clarifier le produit de la vigne, en la traitant par le plâtre ou le blanc d'œufs. Le vin plâtré est plus riche en tartre que le vin non plâtré, tandis que les vins de Bordeaux clarifiés au blanc d'œufs passent pour fournir un tartre brut produisant une crème de tartre de qualité exceptionnelle. Ajoutons que les localités les plus importantes pour la production du tartre en Europe sont celles qui avoisinent Messine, Naples, Palerme, Bordeaux, Lyon, Marseille, Lisbonne, Barcelone et Taragone, et qui sont toutes des centres vinicoles.

Bien que nous reconnaissions que le tartre brut se forme simultanément avec le vin lui-même, cependant le fait qu'il ne se forme que dans le vin qui a séjourné dans des barriques en bois prouve qu'il est d'origine aussi récente qne l'invention des fûts eux-mêmes. Les Grecs et les Romains ignoraient les qualités des fûts, car ils gardaient le jus fermenté de leurs raisins dans de grands vases de terre très semblables à ceux qui sont employés aujourd'hui dans certaines parties de l'Espagne. Quiconque a voyagé dans la péninsule ibérique pourrait rappeler le fait que le vin y est souvent conservé dans des outres, des citernes de pierre et d'autres récipients bizarres faits de peaux et d'argile. On n'a jamais vu de tartre brut se former dans ces récipients, et cependant les vins d'Espagne sont riches en cette matière. Dans ces dernières années cependant, les viticulteurs castillans ont presque exclusivement employé les barriques en bois pour loger leurs vins, dans le but de recueillir ce précieux sédiment et ajouter son revenu à celui produit par le vin.

Les propriétés thérapeutiques du tartre passent pour avoir été découvertes par Paracelse, célèbre astrologue suisse, alchimiste et professeur de médecine à Bâle, qui naquit à la fin du XVe siècle. Il le prétendait formé d'huile, d'eau et de sel, composition aussi inexacte que celle attribuée par le même savant au corps humain qui, d'après lui, était formé principalement de soufre et de mercure. La composition exacte du tartre fut cependant déterminée en 1770 par le célèbre chimiste poméranien Scheele à qui l'on doit la découverte du chlore, et qui trouva ses principes actifs constitués principalement par du bitartrate de potassium accompagné d'une petite quantité de tartrate de chaux. Le tartre peut donc être considéré comme du bitartrate de potassium impur et l'on en dérive la crème de tartre, l'acide tartrique, l'émétique, le carbonate de potassium, le flux noir, les cendres perlées, les levains en poudre et les mordants pour fixer les couleurs en teinture.

Un fût de vin français ordinaire rend de une à deux livres de lie de vin que le vigneron vend au fabricant de tartre, lequel l'emploie à cet état et le transforme en crème de tartre raffinée.

Dans quelques cas cependant, ces lies de vin, au lieu d'être employées par les fabriques de crème de tartre, le sont par les marchands d'eau-de-vie pour communiquer un arome de fruit à des alcools nouvellement distillés, au même titre qu'aux Etats-Unis on emploie le caramel et le jus de pruneaux pour colorer et sucrer le whiskey. L'emploi des lies de vin dont nous avons parlé plus haut se justifie parfaitement, attendu qu'il s'agit d'un produit parfaitement sain et inoffensif de la vigne ; et en fait cette pratique est basée sur la théorie commune aux contrées vinicoles françaises, à savoir que la lie sèche du vieux vin améliore la qualité du nouveau.

Si forte est cette confiance dans la qualité précieuse des lies, que fréquemment les acheteurs de tartres

ont beaucoup de difficultés à se procurer ces produits et n'y parviennent que quand les barils ont été mis en pièces comme impropres à renfermer le vin.

D'un rapport consulaire collectif spécialement adressé à l'Office de l'Intérieur des Etats-Unis sur la production du tartre en Europe et qui vient de paraître dernièrement, nous extrayons quelques procédés de fabrication et quelques préparations tirées du tartre en France, en Allemagne, en Italie et en Espagne.

En France, la préparation du tartre pour les usages commerciaux est non seulement simple, mais peu coûteuse. Le produit brut est généralement retiré des fûts dans lesquels le vin a séjourné trois ou quatre ans, période moyenne pendant laquelle on le conserve en barriques avant de le mettre en bouteilles.

Bien entendu, plus le vin reste en barils, plus abondantes et meilleures sont les lies. Le tartre brut représente environ 30 % de ces dépôts. Le vin ayant été soutiré, le sédiment est enlevé à l'état de croûte se détachant d'elle-même, en gâteaux irréguliers d'environ 4 pouces carrés de surface et de 1/2 pouce d'épaisseur.

Ces gâteaux sont mis à sécher, après quoi ils sont triturés à la main ou à la machine jusqu'à ce qu'ils ressemblent à du gravier très fin ou à du sable. Sous cette forme le produit est vendu au fabricant qui le traite pendant deux ou trois heures par l'eau bouillante jusqu'à complète dissolution. Cette solution est alors soutirée dans des récipients peu profonds en terre ou en métal, sur le fond et la paroi desquels le tartre forme, par refroidissement, une masse de cristaux. On soumet le liquide résiduel à l'ébullition et au refroidissement et l'on répète cette opération jusqu'à complète évaporation, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cristaux. Le tartre purifié devient de la crème de tartre ou bitartrate de potasse formant des cristaux blancs, inodores, d'une saveur acide. La crème de tartre faite en France se trouve sous deux variétés : la *crème de tartre de Montpellier*, vendue en croûtes irrégulières en forme de gâteaux et la *crème de tartre de Marseille*, en plus petits gâteaux.

Le tartre de Montpellier est obtenu en faisant bouillir de l'eau dans laquelle on met le tartre brut, du noir animal et de l'argile ; ces substances forment une écume blanche qu'on enlève. On fait cristalliser, après quoi on sèche les cristaux après un lavage à l'eau froide. L'acide tartrique pur est alors séparé de son sel acide de potasse par le procédé connu sous le nom de « procédé de Scheele ».

Le tartre était employé autrefois sur une grande échelle comme mordant par les teinturiers.

Les réactions ou les combinaisons effectuées conduisent, dans l'emploi des mordants de cette nature, à la formation de tartrate d'alumine et de tartrate d'étain. En Allemagne, le tartre était très employé autrefois pour la teinture des étoffes de laine ; mais, depuis l'introduction des couleurs d'aniline, il a perdu son importance comme article de commerce pour cette industrie. Cependant, les fabriques de tissus et de produits chimiques d'Allemagne constituent le principal débouché pour les tartres provenant des vins blancs de la Moselle, et une quantité considérable d'acide tartrique est convertie en acide dioxytartrique employé dans la préparation d'une matière colorante jaune pour laine, connue sous le nom de tartrazine. Les principaux pays qui importent le tartre sont l'Angleterre et les Etats-Unis ; mais les expéditions à destination de ce dernier pays sont exceptionnellement importantes, puisqu'il absorbe plus du double de la quantité expédiée dans tous les autres pays réunis, ce produit étant employé sur une très grande échelle dans la préparation des levains en poudre, emploi qui n'atteint cette importance dans aucune autre contrée.

L'extension de l'emploi du tartre, en mélange avec les produits alimentaires, pourrait être facilement établie, paraît-il, par l'examen des livres d'exportation des nombreuses maisons de levains en poudre des Etats-Unis, à moins que la statistique de la dispepsie dans les divers pays ne soit considérée comme une réponse satisfaisante à la question. Une telle enquête, cependant, ne rentre pas dans le cadre de cet article.

Avant de commencer à noter quelques faits intéressants relatifs à la production du tartre en Allemagne, en Italie et en Espagne, nous voudrions établir que, dans quelques pays, c'est seulement la croûte de tartre brut attachée aux parois du tonneau qui est appelée tartre ; tandis que l'on réserve le nom de lies pour le sédiment adhérant au fond. Dans cet article cependant, nous employons indistinctement le mot « tartre » pour désigner tout produit naturel obtenu dans la préparation du vin contenant du tartre. Revenant à l'Allemagne, nous trouvons qu'indépendamment du tartre de vin (*appelé weinstein en allemand*) on en trouve aussi que l'on pourrait appeler *tartre de marc* et *tartre de lie*. Le produit appelé tartre de marc est obtenu au moyen des peaux et de la pulpe du raisin qui restent comme résidu après la distillation de l'eau-de-vie de marc, et cela de la manière suivante. Le marc qui reste dans les appareils de distillation est évacué dans un pressoir de façon à enlever tout le liquide qui les imprègne. On fait bouillir de nouveau ce liquide que l'on soutire dans des barils et que l'on redroidit avec de l'eau glacée.

En huit à dix jours, le tartre contenu dans le liquide cristallise, et après soutirage de l'eau, on l'extrait des parois et des fonds des barils. Une qualité inférieure de tartre est obtenue sans faire bouillir le liquide séparé par la presse et en permettant au tartre de se précipiter par ce qu'on pourrait appeler un moyen naturel. Ce produit est connu sous le nom de *tartre de vinasse*. Quelques distillateurs, après avoir pressé les raisins et recueilli l'eau-de-vie, ne font pas bouillir une seconde fois comme on l'a vu plus haut, mais laissent couler l'extrait directement dans des fûts ou barils, dans lesquels on a placé des branches de bouleau sur lesquelles le tartre adhère par précipitation. On dit que le tartre ne se forme pas dans des fûts de bois de châtaignier.

De quelque manière que l'on ait obtenu le tartre brut, il est vendu aux raffineries de tartre, où il est converti en diverses préparations à base d'acide tartrique, telles que crème de tartre, sel de Seignette, émétique, carbonate de potassium, flux noir et cendres perlées. Les sous-produits des raffineries de tartre sont vendus aux fabricants d'engrais.

Comme on pouvait le prévoir, l'Italie produit une très grande quantité de tartre. Ce qui est recueilli dans les cuves, etc., est porté dans des marchés locaux et vendu aux *tartarari* ou marchands de tartre. Quand ces *tartarari* en ont reçu une certaine quantité, ils vendent leur stock à des marchands plus importants établis dans les grands centres, et ceux-ci à des maisons de gros.

Suivant les procédés de fabrication employés, l'article est mis sur le marché sous cinq formes qui sont : la *Feccia asciutta* (lie sèche), nom donné aux lies restant dans la cuve quand le vin a été tiré pour la première fois. Ensuite le *tartaro crudo* (tartre brut) qui est le sédiment revêtant l'intérieur des cuves qui ont subi un long emploi. Vient ensuite la *cremore di vinaccia* (crème de vinasse) qui est obtenue dans la préparation de l'eau-de-vie de marc au moyen des marcs de raisin ; le liquide d'où l'alcool a été séparé par distillation est recueilli dans des récipients remplis de balais de bouleau sur lesquels la *cremore di vinaccia* cristallise. Le restant du liquide qui n'a pas cristallisé sur les balais de bouleau forme un dépôt dense, acide, qui, après avoir été pressé et séché, est vendu sur le marché sous le nom de *limo di cremore* (boue de crème de tartre). La dernière forme, connue sous le nom de *cremore di seccia*, est obtenue quand le marc frais est traité par l'eau bouillante et le liquide versé dans des cuves, où le tartre cristallise à la manière habituelle comme le tartre brut.

En Espagne, les procédés d'extraction des tartres, au nombre de trois, sont fort simples. Pour faire le vin, les raisins sont mis dans une cuve et foulés à pieds nus par des paysans. Le jus passant à travers le fonds perforé de la cuve tombe dans un réservoir. Quand tout le jus a été extrait, on ouvre généralement le fond de la cuve et on fait tomber le marc dans le moût ; puis on laisse fermenter de six à huit jours. Ce mélange a pour but d'obtenir un vin plus riche en couleur.

A la fin de la période de fermentation, le jus est soutiré dans des barils, tandis que le marc est mis dans des presses qui en extraient le jus restant, lequel est mis dans des barils semblables. Le résidu des presses est alors porté aux usines qui en extraient l'alcool. Après cette opération, on place des sarments dans la vinasse chaude obtenue comme résidu, et, par refroidissement, ceux-ci recueillent le tartre, que l'on enlève ensuite par râclage. Il est alors séché et blanchi par plusieurs méthodes qui sont considérées comme secrètes. Le tartre obtenu par ce procédé est cependant de la plus basse qualité, et du plus bas prix.

Le jus retiré de la cuve est généralement gardé dans les barils pendant quinze à vingt jours. On l'enlève alors, et les lies sont vendues aux courtiers en vins qui en extraient aussitôt ce qui reste encore de vin et sèchent le reste pour le vendre aux fabriques de tartre dans lesquelles on le prépare pour la vente. Cette sorte de tartre est considérée comme tartre de seconde catégorie.

Le meilleur tartre est retiré du vin qui a été soutiré de la cuve et gardé cinq ans et plus dans une série de barils à l'intérieur desquels il crlstallise.

Finalement, quand il est enlevé, on le sèche et on le vend aux raffineries. Plus le vin est sec, plus il produit de tartre. Le principal marché de tartre en Espagne est Barcelone, et il semble qu'il soit très demandé dans le pays, où il est principalement employé comme diurétique, laxatif rafraichissant et cathartique ; il sert aussi pour la panification.

Ce qui a été dit relativement à l'extraction des tartres du vin s'applique également à l'extraction des tartres des marcs de pommes, et on les extrait souvent de cette façon dans les pays à cidre. La production du tartre, il faut bien s'en rendre compte, ne constitue pas par elle-même une industrie effective, mais bien une industrie accessoire de celle du vin et du cidre. En outre, il est clair que le procédé d'extraction est naturel, et si simple qu'il peut être entrepris par n'importe qui. Après les Etats-Unis, l'Angleterre est le plus grand importateur du tartre brut. Ce pays, à part un vignoble d'expérience, ne possède pas de vignes. La production du tartre pourrait donc être entreprise par celles des colonies anglaises qui produisent du vin. Ce n'est pas un produit d'une grande valeur, mais c'est une source de profits au même titre que tous les sous-produits, quand on sait en tirer parti.

L'AMIANTE BLEUE

Par **M. H. J. Olds.**

(*The Engineering and Mining Journal.*)

L'amiante bleue constitue une variété qui se rencontre exclusivement dans l'Afrique méridionale. On la trouve dans le Griqualand West, et elle est exploitée sur une étendue de 30 000 acres. L'asbeste bleue se distingue des autres variétés d'asbeste italienne, russe, canadienne — non seulement par sa couleur blanche, mais encore par sa densité beaucoup plus faible. Cette couleur est due à la grande quantité d'oxyde ferreux que renferme l'amiante en question ; elle est composée de :

Silice	51,1 %
Oxyde ferreux	35,8 »
Soude	4,9 »
Magnésie	2,3 »
Eau	3,9 »

A l'heure actuelle, on en extrait plus de 100 tonnes par mois, et il est infiniment probable qu'on pourrait, s'il le fallait, en extraire des quantités à peu près illimitées. L'exploitation est dirigée par des Européens. Tout le travail est fait par des indigènes, et ces ouvriers n'ont pas même à être fort

adroits, parce que l'amiante se trouve généralement à la surface, ou, tout au moins, à une très faible profondeur. Aussi ce produit est-il obtenu à un prix très bas, soit seulement 24 livres anglaises la tonne.

Cette amiante possède la plupart des propriétés de l'amiante blanche ordinaire. Elle est incombustible, mauvaise conductrice de la chaleur et de l'électricité et résiste à l'action des agents atmosphériques, mais elle est plus résistante que l'amiante ordinaire. Elle constitue un calorifuge des plus efficaces. Voici, à ce sujet, les résultats d'essais qui ont été faits en 1894. La première colonne se rapporte à un tuyau sans revêtement aucun ; la deuxième colonne à un tuyau revêtu d'une bourre d'amiante bleue entourée d'une corde d'amiante de 1 pouce ; la troisième colonne se rapporte à un tuyau entouré d'une corde d'amiante bleue de 1 pouce 1/2, les interstices étant remplis de la même matière.

	N° 1	N° 2	N° 3
Eau (en livres) condensée par heure	12,225	3,152	3,484
Eau (en livres) condensée par pied carré et par heure . .	1,498	0,437	0,484

Dans ces essais, la pression moyenne de la vapeur était de 95 livres, et la température moyenne de l'enveloppe était de 57° ; la surface de chaque tuyau était de 7,2 pieds carrés. L'amiante bleue peut aussi être employée à la préparation de joints et de bourrelets. On peut en préparer des fils très minces, mais fort résistants, dont on peut faire des filets, des tresses, des cordes, des câbles, etc. On s'en sert aussi pour préparer des matériaux de construction inattaquables aux acides et aux vapeurs.

LE LAVAGE DE L'ARGILE

Par **M. F. Lehman.**

(*The Engineering and Mining Journal*).

Parmi les plus grandes difficultés qu'ont à surmonter les industriels employant l'argile, il faut citer, en première ligne, les impuretés, sable et gravier que ce produit renferme presque toujours ; car il n'existe que bien peu de variétés d'argiles entièrement exemptes de corps étrangers.

Lorsque l'argile n'est pas débarrassée au préalable des impuretés qui l'accompagnent, les produits faits à l'aide de cette matière première sont d'aspect grossier et de qualité inférieure. Aussi, de nombreuses tentatives ont été faites et un grand nombre de procédés ont été proposés pour remédier à cet inconvénient. Actuellement, pour purifier l'argile, on suit un procédé par voie sèche, mais les résultats obtenus sont loin d'être satisfaisants ; en même temps, ce procédé est très compliqué et fort coûteux.

Certains industriels ont essayé de résoudre le problème en soumettant l'argile à l'action de concasseurs, mais là encore les résultats laissent à désirer : les matières étrangères, quoique amenées sous une forme peu apparente, communiquent néanmoins, aux produits fabriqués des propriétés peu favorables. Mais on évite tous ces inconvénients en soumettant l'argile à la lixiviation, procédé qui n'exige pas un matériel bien compliqué, et qui donne des résultats très satisfaisants. De cette manière, les différentes variétés d'argile provenant du même dépôt sont intimement mélangées et constituent une matière bien homogène. Les produits, faits à l'aide d'argile ainsi lavée, sont de bonne qualité et présentent un aspect fort convenable.

On a reproché au procédé par lixiviation de nécessiter l'emploi de réservoirs trop grands et occupant trop de place ; mais, en y regardant de plus près, on constatera que la place occupée est bien moindre qu'on ne le suppose généralement. Du reste, cet inconvénient, si inconvénient il y a, est tout à fait négligeable en présence des grands bénéfices réalisés.

Le matériel de lixiviation utilisé avec grand succès dans nos établissements, consiste en un réservoir parfaitement étanche ; l'argile y est dirigée à l'aide d'un élévateur ou par tout autre moyen. Elle y arrive en contact avec l'eau et est soumise à l'action d'un agitateur mécanique. Les pierres, le gravier et le sable grossier se séparent et tombent au fond du réservoir, d'où ces corps étrangers sont automatiquement éliminés. La boue argileuse est alors enlevée et jetée sur un crible, où elle est débarrassée de toutes les racines et fibres végétales qui l'accompagnent toujours. On l'enlève du crible et on l'introduit dans des bacs, dans lesquels elle est abandonnée au repos : le sable fin se dépose et peut facilement être éliminé. Une machine pouvant travailler 50-60 tonnes d'argile exige une force de 10-15 chevaux, et un seul ouvrier intelligent peut aisément faire toute la besogne.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROGRAMME DES PRIX

A décerner en 1900

Proposés en assemblée générale le 31 *mai* 1899.

(*Suite et fin*) [1]

IMPRESSION

Métal pour racles de rouleaux. — Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

Les couleurs chargées de sels de cuivre ou de sels de fer au maximum attaquent énergiquement les racles en acier, et les mettent promptement hors d'état de bien essuyer ; en même temps la couleur se charge de fer, ce qui est souvent un grave inconvé-

(1) Voir *Mercure Scientifique*, p. 136.

nient. D'autres fois l'attaque est beaucoup moins vive ; par exemple quand elle n'est due qu'à la présence dans la couleur d'un excès plus ou moins grand d'acide acétique, ou d'une autre substance douée de propriétés acides faibles. Dans ce cas, le fonctionnement de la racle n'est pas sensiblement entravé ; mais, lorsqu'il s'agit de certaines couleurs absolument incompatibles avec la plus légère trace de fer, le travail n'en est pas moins rendu impossible ; c'est ce qui a lieu spécialement pour les *rouges garance d'application.*

Les racles en composition, qu'on a tenté jusqu'à présent de substituer dans ces différents cas aux racles en acier, résistent suffisamment à ces actions dissolvantes, mais elles sont trop molles et manquent d'élasticité ; aussi s'usent-elles promptement par le frottement contre le rouleau gravé et contre les particules solides qui peuvent se trouver en suspension dans la couleur, d'où résultent des inconvénients encore plus graves que ceux que présentent les racles en acier.

Ce que nous demandons, ce sont des racles qui possèdent à la fois la résistance au travail mécanique des racles d'acier et la résistance aux actions chimiques des racles en composition.

Il y aurait lieu peut-être d'étudier l'influence que peuvent avoir sur les propriétés de l'acier les différentes substances que l'on peut y combiner en petites quantités, le tungstène par exemple.

Des essais ont déjà été faits avec la platine allié à une petite quantité d'iridium ; peut-être qu'en variant les proportions, on pourrait arriver à un meilleur résultat.

Rappelons aussi que, d'après Berzélius (1), une petite quantité de phosphore combiné au cuivre le rend si dur qu'on peut l'aiguiser et en faire des instruments tranchants ; Berzélius cite même un canif que Hedwig et Hjelm avaient fait faire avec cette combinaison.

Nouvelle brosse fournisseuse pour rouleaux. — Médaille d'agent pour une brosse fournisseuse pouvant avantageusement remplacer celles en crin ou en soie de porc actuellement employées. — Les inconnients de ces brosses consistent dans le fait qu'elles abandonnent dans la couleur, pendant le travail, des soies qui se logent sous la racle et produisent des accidents d'impression connus sous le nom de traits de racles. — La brosse nouvelle devra ne pas rayer les rouleaux, ne pas s'attaquer au contact de couleurs acides ou alcalines, pénétrer dans la gravure pour la décrasser, se nettoyer facilement à l'eau tiède et son prix ne pas dépasser 100 francs. — L'emploi que l'on fait aujourd'hui du caoutchouc comme brosses de lavage permet d'espérer une solution dans cette voie.

Suppression des doubliers. — Médaille d'honneur pour un système permettant la suppression des doubliers dans l'impression avec une économie notable. Ce système devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement d'Alsace.

L'inconvénient des divers systèmes qui reposent sur l'emploi d'un drap caoutchouté que l'on soumet à un lavage, puis à un séchage soit à l'air chaud, soit sur tambours de vapeur, consiste dans l'impossibilité d'éliminer l'eau interposée dans les fissures de caoutchouc. Sous la pression des rouleaux, cette eau d'interposition s'extravase dans le tissu que l'on imprime et y détermine le coulage des couleurs. Il s'agirait de trouver un enduit au caoutchouc qui fût à l'abri du fissurage, ou un coursier d'une autre nature, n'offrant pas cet inconvénient. — La solution de cette question permettrait à son auteur de concourir pour le prix Emile Dollfus.

Mandrin pour rouleaux de diamètres différents. — Médaille d'argent pour un mandrin s'adaptant facilement à des rouleaux de diamètres différents.

Nouvelle machine à imprimer au rouleau. — Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

L'impression avec un grand nombre de rouleaux prend tous les jours plus d'extension ; mais, à côté d'une netteté d'impression, d'une exactitude de cadrage et d'un débit de travail que ne possédait encore aucune machine à imprimer, les machines à rouleaux actuelles, employant exclusivement la gravure en creux, présentent de graves inconvénients.

Les couleurs déposées sur l'étoffe par les premiers rouleaux, avec lesquels elle est en contact, s'écrasent en passant avec une forte pression sur les rouleaux suivants, et se réimpriment successivement sur les parties non gravées de ces rouleaux.

Non seulement ce laminage ternit les nuances et affaiblit beaucoup leur intensité, au point que, pour y parer, il faut recourir à des concentrations dispendieuses ; mais les couleurs ainsi réappliquées sur les rouleaux, étant incomplètement reprises par les contreracles, vont se mélanger avec les couleurs qui suivent et les souillent à mesure que le travail avance.

La suppression de ces inconvénients, dont la gravité augmente avec la cherté des couleurs-vapeur actuelles, serait un des plus beaux et des plus fructueux succès que la fabrication des toiles peintes pût attendre de la mécanique.

Dans ce but, on avait imaginé des machines à surface, dans lesquelles, soit tous les rouleaux, soit un certain nombre d'entre eux seulement, étaient gravés en relief.

Ordinairement ces rouleaux étaient en bois, et des clichés en métal y étaient fixés. Il est évident que de pareils rouleaux devaient facilement se déranger, et que cette geavure ne pouvait s'appliquer qu'à des impressions très grossières.

Il s'agit donc, pour résoudre la question, de combiner une machine à rouleaux de telle sorte qu'elle soit exempte des inconvénients précités, et qu'elle donne une impression aussi parfaite que celle obtenue avec les machines actuelles à rouleaux gravés en creux.

Cette machine devra pouvoir imprimer au moins

(1) Berzélius, 1re édition française, tome III, page 36.

huit couleurs et avoir fonctionné dans la Haute-Alsace d'une manière régulière et continue pendant un an au moins.

Fixages et étendages

Décomposition des mordants. — Médaille d'argent pour un mémoire sur cette question : « Quels sont les degrés d'humidité et de chaleur auxquels la décomposition des mordants s'opère le plus rapidement et le plus avantageusement ?

Régulateur automatique pour étendages. — Médaille d'argent pour un appareil réglant automatiquement la température et l'état hygrométrique de l'air dans les étendages des fabriques d'indiennes.

Le degré hygrométrique se mesurant généralement avec le thermomètre à boule mouillée, le problème se trouve ramené en définitive à la construction d'un régulateur de température. Il existe des régulateurs applicables au chauffage par le gaz ; tel est, par exemple, l'appareil imaginé par M. Bunsen, et qui est d'un excellent usage dans les laboratoires. Il s'agirait de construire un régulateur simple et facile à manier, qui fût applicable au chauffage à la vapeur et à toutes les températures usitées.

Vaporisage

Psychromètre pour cuves de vaporisage. — Médaille d'honneur pour un psychomètre permettant de constater l'état de saturation d'une atmosphère de vapeur confinée à 100°. — Cet appareil, destiné à fonctionner dans des cuves de vaporisage en fer ou en maçonnerie, pourrait être placé de façon à permettre les lectures au travers d'une double fenêtre pratiqué dans la paroi de la cuve, mais il serait préférable que ses indications fussent transmises au dehors par un moyen quelconque.

Mémoire sur le vaporisage. — Médaille d'honneur ou d'argent pour un mémoire traitant toutes les questions concernant le vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Gravure

Perfectionnements dans la gravure des rouleaux. — Médaille d'honneur ou d'argent pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

Les concurrents devront indiquer un moyen nouveau d'exécution, produisant sur les méthodes actuelles un avantage notable sous le rapport de l'économie ou de la promptitude d'exécution.

Le choix d'une matière première d'un prix sensiblement moins élevé que le cuivre jaune ou rouge employé aujourd'hui, serait regardé comme satisfaisant à la question.

Les nouveaux procédés indiqués, quelle que soit leur nature, devront avoir reçu la sanction de la pratique.

Manuels pratiques sur la gravure. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un des sujets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression.

Gravure en creux pour planche plate et rouleau.

Métaux employés, avec leur appréciation, cuivre, laiton, etc., etc.

Différents systèmes de gravure, avec la description raisonnée des machines employées pour chacun.

Décalcage des dessins.

Gravure au burin.

Gravure à l'eau forte.

Machine à guillocher.

Machine pantographique.

Manière de graver les picotages, les fonds, les fondus, etc., pour chacun de ces systèmes.

2° Gravure des planches servant à l'impression.

Gravure en relief pour impression à la planche ou à la perrotine.

Principes de ce genre de gravure.

Mise sur bois, différents procédés.

Différentes espèces de bois employées ; qualités et défauts de chacune.

Outils employés, leur appréciation.

Gravure en coton pour picotages et contours.

Gravure à l'alliage fusible ; clichés ; machines à brûler ; différents systèmes ; leur appréciation.

Feutrage des planches.

Dans toutes ces opérations, indiquer, autant que possible, des recettes sûres et pratiques, des procédés éprouvés et consacrés par l'expérience, en justifiant l'utilité des méthodes suivies.

Actinométrie

Etude complète de l'actinométrie. — Médaille d'honneur pour une étude complète de l'actinométrie.

L'auteur devra passer en revue les différents moyens proposés pour déterminer l'intensité des radiations chimiques du soleil et vérifier dans quelles limites les réactions obtenues sont proportionnelles aux intensités lumineuses mises en jeu. Il devra, en outre, indiquer sous l'impression de quelles radiations se produit chacune des réactions étudiées.

Nouvelle méthode actinométrique. — Médaille d'honneur pour une nouvelle méthode actinométrique offrant sur celles que l'on connaît l'avantage d'une manipulation plus rapide et d'une précision plus grande. On trouvera dans la brochure de M. Radau (*Actinométrie :* — Les radiations chimiques du soleil ; Gauthiers-Villars et fils, Paris, 1877) une revue rétrospective complète de la question.

Electricité

Application de l'électricité à l'impression. — Médaille d'argent pour une application quelconque de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, de la teinture et de l'impression.

Généralités

Nouveau procédé utile. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, pour la découverte ou l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

On connaît tout le parti qu'on a tiré des chromates.

Un autre sel métallique ne pourrait-il pas fournir aussi des résultats avantageux.

Nous indiquerons aussi :

1° Un moyen économique de produire l'effet du savon sur les couleurs garancées, par l'emploi d'une substance moins chère ;

2° Appliquer sur toile de coton une nouvelle substance colorante, de quelque nature qu'elle soit, solide aux acides faibles et aux alcalis, au chlorage et à la lumière.

LES MINES DE MICA DU BENGALE

(Imperial Institute Journal),

La région la plus importante, au point de vue de l'exploitation du mica, est située entre Hazaribagh, au sud, et Gaya et Monghyr, au nord.

Cette région est composée d'une série de collines parallèles formées de gneiss, de mica et de tourmaline, de roches de hornblende et de feldspath grossier creusé de cavités remplies de diorite à grains fins.

Les shistes de mica sont très développés, et sont essentiellement composés de muscovite (mica blanc) mélangée, par endroits, à du mica noir (biotite). On y rencontre aussi des veines de pegmatite, consistant en masses quartzeuses, en gros cristaux de feldspath rougeâtre, et en cristaux de mica blanc. Cette zone a été exploitée, il y a plusieurs siècles déjà, par les Hindous, et le mica obtenu a été utilisé à la préparation de fleurs, de bibelots, de bannières, etc. Les grandes feuilles incolores sont très recherchées par les peintres indigènes. Ce n'est que tout récemment que ces mines de mica ont été exploitées par des Européens, et, à l'heure actuelle, il y a deux cents cinquante mines, mais le travail y est fait encore d'une manière fort primitive. Le mica mis à jour est fendu en feuilles de un demi-pouce d'épaisseur qui sont triées et classées.

Il en existe, suivant la qualité, quatre variétés :

1° Mica rouge, dur :

2° Mica blanc, transparent ;

3° Mica diversement coloré ;

4° Mica noir et mica en feuilles plus ou moins dégradées.

Après avoir été classées, les feuilles d'une même classe sont réunies suivant leurs dimensions.

Numéro	Dimension	Prix d'une livre de mica rouge à Londres
1	36-50 pouces carrés	6 shillings 8 pences
2	24-36 » »	4 » 0 »
3	16-24 » »	2 » 0 »
4	10-16 » »	1 » 0 »
5	6-10 » »	0 » 4 »
6	4-6 » »	0 » 2 »

Pendant l'exercice 1895-96, 8 913 quintaux anglais (de 50 kilos) ont été exportés des Indes. De cette quantité, 8 835 quintaux provenaient du Bengale.

Le commerce d'exportation est en augmentation progressive, comme le montre le tableau suivant :

	1892	1893	1894	1895	1896
Bengale.	2 298 quintaux	3 310 quintaux	4 843 quintaux	5 126 quintaux	8 835 quintaux

Les mines de mica du Bengale sont inépuisables, pour ainsi dire, et un grand nombre de veines sont excessivement riches. Malheureusement, la demande est assez limitée, et les neuf dixièmes du minéral extrait ne peuvent être utilisés, à tel point que des milliers de tonnes restent dans le pays sans pouvoir être écoulés.

Le mica noir (liotite) est employé par les Hindous comme remède contre la dysenterie, et il semble que, jusqu'à présent, cette variété n'a reçu aucune autre application.

LE PLATINE
DANS LA NOUVELLE-ZÉLANDE

(The Engineering and Mining Journal.)

La Nouvelle-Zélande possède des quantités assez grandes de platine, d'osmium et d'iridium. Le platine se trouve dans les dépôts sédimentaires ainsi que dans certains cours d'eau de l'Ile Moyenne, on le rencontre aussi sur la côte orientale d'Otago, près du fleuve Clutha, et dans quelques placers du district Nelson. L'iridium et l'osmium existent assez fréquemment dans l'or provenant des mines de cette dernière région. A Pavapara, l'or obtenu par la Pavapara Gold Mining Company est toujours accompagné de petites quantités d'osmium et d'iridium. La Round Hill Gold Mining Company de Colac Bay, près d'Orepuki, a produit, jusqu'à la fin du mois de février dernier, 28 onces de platine.

LE THÉ INDIEN

(Journal of the Society of Arts.)

Les exportations, par la voie de Calcutta, ont atteint, en 1898-99, 18 457 841 livres, contre 14532618 livres en 1897-98. Ces chiffres se répartissent de la manière suivante.

Australie	6 293 950
Ports Indiens	3 919 018
Amérique-du-Nord	3 232 027
Turquie	1 994 507
Chine	883 295
Allemagne	524 418
Perse et Arabie	1 504 845
Russie	89 958
Egypte	127 946
Straits-Settlements	34 299
Afrique	34 436
France	26 294
Norvège	8 480
Amérique-du-Sud	1 000
Autriche	4 145
Autres pays	17 223

LE SUCRE DE BETTERAVE EN 1898-99

(Foreign Office Aunnal Series.)

La quantité totale de sucre de betterave prévue, pour les différents pays producteurs d'Europe pendant la campagne 1898-99, est de 4 350 420 tonnes, soit une diminution de 249 136 tonnes sur la campagne 1897-98.

Pays	Quantité de sucre brut, à 88 pour cent, en tonnes		
	Produite en 1898-1899	Prévue pour 1898-1899	Différence
France	773 150	688 590	— 84 650
Allemagne	1 837 104	1 620 500	— 276 604
Autriche-Hongrie	821 694	896 580	+ 74 884
Belgique	234 000	197 000	— 37 000
Hollande	125 658	147 000	+ 21 342
Suède	88 000	67 000	— 21 000
Russie	719 950	733 850	+ 13 800
Total	4 599 556	4 350 420	— 249 136

LES PRODUITS CHIMIQUES AU JAPON

(Foreign Office Aunnal Series.)

Les importations de ciment n'ont atteint, en 1898, que 27 952 livres, contre 84 444 livres, en 1897, et il est presque certain qu'en 1899 elles seront réduites à zéro. Les établissements indigènes, de plus en plus nombreux, augmentent sans cesse leur production et livrent le ciment à un prix plus bas que ne peuvent le faire les importateurs. Ces derniers ont même été obligés d'écouler leur stock à un prix dérisoire, n'ayant pas atteint le prix du transport.

La consommation d'alcool est beaucoup plus considérable qu'elle n'a été antérieurement. En 1895, les importations ont atteint une valeur de 49 927 livres anglaises; en 1896, 52 660 livres; en 1897, 100 974 livres, et en 1898, 275 628 livres. L'alcool importé provient principalement d'Allemagne; les Etats-Unis n'arrivent qu'en deuxième lieu avec un chiffre atteignant environ la sixième partie des importations allemandes. Viennent ensuite la Hollande et la France.

PRINCIPALES IMPORTATIONS PENDANT LES ANNÉES 1897 A 1898

Produits	1898		1897	
	Quantité (tonnes)	Valeur (livres anglaises)	Quantité (tonnes)	Valeur (livres anglaises)
Couleurs d'aniline	808	124 424	640	96 997
Indigo	1 075	231 792	712	160 223
Extrait de campêche	678	24 300	805	29 161
Alcool	—	275 623	—	100 974
Bicarbonate sodique	—	14 632	—	12 044
Acide phénique	—	17 267	—	4 239
Soude caustique	—	43 152	—	23 915
Chlorate de potasse	—	64 338	—	51 840
Phosphore amorphe	—	30 447	—	29 932
Acide salicylique	—	26 224	—	12 494
Total	—	852 199	—	521 119

PRINCIPALES EXPORTATIONS PENDANT LES ANNÉES 1897 A 1898

Produits	1898		1897	
	Quantité (tonnes)	Valeur (livres anglaises)	Quantité (tonnes)	Valeur (livres anglaises)
Camphre	1 448	121 544	1 552	133 899
Noix de Galle	—	12 478	—	10 007
Cristaux de menthol	—	10 841	—	13 039
Essence de menthe poivrée	—	5 313	—	5 663
Antimoine	1 327	22 111	1 516	27 176
Charbon	2 186 790	1 548 482	1 103 012	1 172 619
Cuivre	16 323	741 848	13 831	586 704
Manganèse	9 905	15 958	14 524	20 852
Soufre	12 527	48 495	9 120	32 635
Total	—	2 377 094	—	1 839 986

LE COMMERCE DU SUMAC EN SICILE

(Board of Trade Journal.)

La récolte de sumac a été estimée, pour 1898, à 30 400 000 kilos, auquels il faut ajouter encore 6 000 000 kilos provenant de la production de 1897, de sorte que le stock disponible s'élèverait à 36 400 000 kilos de feuilles de sumac. Il convient de mentionner, en outre, 3 600 000 kilos de lenstique ou stineo, importé de Tunisie, et, de plus, la quantité provenant de l'année 1897 et notée en stock, soit 1 120 000 kilos. La douane de Palerme a eu à enregistrer parmi les exportations en 1898, 37 120 962 kilos, dont 20 668 136 kilos de feuilles moulues. Les feuilles notées en Sicile représentent environ 2 000 000 kilos, et on espère que cette quantité sera consommée à la mi-juillet. Le stock de lentisque a été déjà complètement épuisé à la fin du mois d'avril.

LE COMMERCE DU SOUFRE EN SICILE

(Giornale de Silicia.)

La production de 1899 sera certainement supérieure à un demi-million de tonnes, car tous les districts miniers de la Sicile font de grands efforts pour augmenter leur débit. Cette augmentation est principalement due à une demande plus forte de la part des Etats-Unis, depuis la dernière guerre. L'Allemagne, la Grèce et la France en consomment également des quantités plus grandes, pour soufrer la vigne. D'un autre côté, on prévoit une consommation moindre par la Russie et l'Italie.

Les exportations de soufre aux Etats-Unis sont estimées, pour 1899, à 110 000 tonnes. Voici, du reste, les prévisions pour l'année suivante :

Stock au 31 décembre	248 000 tonnes
Production en 1899	500 000 »
Stock disponible	748 000 tonnes
Exportations prévues pour 1899	400 000 »
Stock au 31 décembre 1899	348 000 tonnes

Il est probable qu'au 31 décembre 1900 le stock sera plus grand encore.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN RUSSIE

(*Chamber of Commerce Journal.*)

D'après le dernier recensement, fait en 1895, il existe en Russie 734 fabriques de produits chimiques, dont la production annuelle est évaluée à 65 732 000 roubles et qui occupent 43 527 ouvriers, contre 28 300 000 roubles et 26 089 ouvriers en 1890. La production de la soude, calculée comme carbonate à 100 %, est représentée par 2 985 000 pouds, mais des progrès énormes ont été réalisés dans ces dernières années, et, à l'heure actuelle, elle est de plus de 3 300 000 pouds.

Les importations de produits chimiques sont indiquées dans le tableau suivant :

Produits	1896		1897	
	Pouds	Roubles	Pouds	Roubles
Soude et potasse. .	636 475	1 341 011	873 000	1 382 000
Bicarbonate de soude et de potasse . .	77 655	217 936	88 000	263 000
Soude et potasse caustiques	449 607	1 136 355	468 000	868 000
Chlorure de chaux .	257 000	575 000	274 000	436 000

LE PETROLE RUSSE EN 1898

(*U. S. Consular Reports.*)

Le tableau suivant indique la production et l'importation (en gallons), par la voie de Bakou, des différents produits dérivant du pétrole, pendant les années 1897 et 1898.

PRODUCTION

Année	Huiles lampantes	Huiles lubrifiantes	Résidus	Huiles brutes	Total
1898	473 205 000	52 105 000	1 211 805 000	219 460 000	1 956 575 000
1897	458 035 000	45 860 000	1 227 100 000	130 045 000	1 761 040 000

EXPORTATIONS

Année	Résidus et huiles brutes	Huiles lubrifiantes	Huiles lampantes	Huiles raffinées	Total
1898	13 464 865	39 844 740	30 673 240	263 765 690	347 748 535
1897	11 247 820	34 012 645	39 246 950	248 649 845	333 157 260

BIBLIOGRAPHIE

Les Parfums artificiels, musc artificiel, terpinéol, acétate de linalyle, rhodinol, œillet, néroline, citral, jacinthe, vanilline, aubépine, héliotropine, ionone, coumarine, etc., par Eugène CHARABOT, chimiste industriel, professeur d'analyse chimique à l'Institut commercial de Paris, 1 vol. in-16 de 300 p. avec 25 figures, cartonné. — Prix : 5 fr. Librairie J.-B. Baillière et fils 19, rue Hautefeuille (près du Boulevard Saint-Germain), à Paris.

Ces dernières années ont été fécondes en travaux relatifs aux parfums. Les documents, souvent contradictoires, se sont accumulés avec une extraordinaire rapidité, en même temps qu'une lutte des plus vives s'engageait sur le terrain industriel.

Ce n'est donc point sans difficulté qne M. CHARABOT est parvenu à dégager les faits les plus saillants et à discerner parmi les doctrines professées celles qui ont le mieux résisté au contrôle de l'expérience. Il a fait œuvre utile en offrant aux chimistes et aux industriels, que l'étude et la préparation des parfums à composition définie intéressent, le bénéfice de son travail et de son expérience industrielle.

Depuis que ces questions ont été mises à l'ordre du jour, il a consacré son temps et ses soins à cette étude ; il a travaillé dans le laboratoire de Ch. Friedel, et, indépendamment des travaux personnels qu'il a publiés, il a pu répéter presque toutes les analyses et expériences qui sont décrites dans cet ouvrage.

Les parfums à composition définie qui, incontestablement, présentent le plus d'intérêt au point de vue de leurs applications sont : le *torpinéol* ou *muguet*, la *vanilline*, le *pipéronal* ou *héliotropine*, l'*ionone* ou *violette artificielle*, le *musc artificiel*. Ce sont ceux à l'histoire desquels M. CHARABOT a accordé le plus de développement.

Il a étudié, en outre, plusieurs principes naturels à composition définie (*linalol*, *bornéol*, *safrol*, etc.) qui, en réalité, ne sont pas directement utilisés dans l'industrie de la parfumerie, mais qui servent de matières premières pour la préparation de substances odorantes artificielles.

La lecture de ce volume pourra rendre service, non seulement aux chimistes qui désirent se mettre au courant de la question, et qui trouveront réunis tous les documents souvent difficiles à rassembler, mais encore aux industriels qui auront le moyen de fabriquer des produits nouveaux appelés à un grand développement.

PETITES NOUVELLES

Le laboratoire d'Etudes et de Recherches de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles sera ouvert comme les années précédentes le 2 novembre prochain. Depuis un an, une salle réservée à l'électrochimie et à l'électro-métallurgie a été annexée à ce laboratoire.

Pour tous autres renseignements prière de s'adresser au surveillant général de l'Ecole, 42, rue Shomond.

[La salle réservée à l'électrochimie et à l'électrométallurgie est une heureuse innovation, qui sera certainement accessible aux anciens chimistes désireux de s'initier en quelques mois aux méthodes qui leur ont fait défaut quand ils ont débuté dans la grande industrie chimique. Nous espérons que le conseil municipal et le nouveau directeur, M. Lauth, ne reculeront pas devant les dépenses et les soucis que cette admission d'anciens élèves des écoles nécessiteront].

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12 rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMERO DE NOVEMBRE 1899

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1899

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

CORPS
CATALYTIQUES ET AUTO-ALLUMAGE

Par **M. L. Pierron.**

Au commencement de notre siècle, plusieurs coups de grisou ayant causé des centaines de victimes en Angleterre, nombre d'inventeurs cherchèrent une lampe de sûreté permettant de travailler sans danger dans les mines.

Deux modèles véritablement pratiques furent présentés :

La georgine de Georges Stephenson (30 novembre 1815).

Le Davyne de Humphry Davy (Société Royale de Londres, 11 janvier 1816).

Pour arriver à établir sa lampe, ce dernier, reprenant une observation faite au XVII[e] siècle par Jean Kunckel sur « le pouvoir que possèdent les toiles métalliques d'arrêter les flammes » avait cherché à déterminer les températures auxquelles certains fils métalliques chauffés étaient susceptibles d'enflammer des mélanges de gaz combustibles avec l'air.

Menant méthodiquement ses expériences, il faisait varier successivement la nature des gaz, le diamètre et la substance des fils, ainsi que la pression à laquelle il opérait.

Découverte des propriétés catalytiques du platine. — Dans un récipient rempli d'air il soumit un fil de platine à l'action d'un jet d'hydrogène allumé — puis, faisant progressivement le vide, il observa qu'à un certain moment la flamme s'éteignait, mais que le fil restait rouge, démontrant l'existence d'une « combustion sans flamme » (*Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, p. 262).

Opérant sur un mélange très combustible (H et O) dans lequel il introduisit un fil de platine très fin (1/80 de pouce de diamètre) préalablement chauffé, la combinaison se fit brusquement avec détonation (*Ann. Chimie et Phys.*, IV, p. 347).

Enfin, dans l'action du fil de platine chauffé sur des vapeurs d'alcool ou d'éther, la combustion fut tellement énergique que le fil, porté à une température beaucoup plus élevée que celle initiale, devint rouge blanc (1) (*Ann. Ch. Phys.* IV, p. 347).

Cette expérience est devenue classique sous le nom de *Lampe sans flamme de Davy*, et Dalton, en avril 1820, s'en servit pour la détermination de la composition de l'alcool.

La même année (1820) Ed. Davy obtint par ébullition du sulfate de platine dans l'alcool un corps noir, présentant des propriétés encore plus énergiques que le fil, car *à la température ordinaire*, si on l'humectait d'alcool, la production de chaleur en déterminait l'incandescence.

Auto-allumage. — Dœbereiner (*Ann. Chimie et de Phys.*, t. XXIV, p. 91), dirigeant à l'air libre et température ordinaire un jet d'hydrogène sur du platine en éponge (obtenu par calcination de chloroplatinate d'ammoniaque) ou en poudre (obtenu en précipitant du chlorure de platine par du zinc, réussit à l'enflammer.

De tous ces travaux il résultait donc que l'action du platine est d'autant plus énergique qu'il est plus divisé.

Durée des propriétés catalytiques

Dulong et Thénard reprirent et coordonnèrent ces expériences dans un travail (*Ann. Ch. Phys.*, XXIV, p. 380) dont voici les conclusions :

Opérant à température ordinaire sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène, un fil de platine (1/20 millimètre d'épaisseur) est sans action mais possède son pouvoir catalytique après échauffement à 300°.

Des feuilles de platine nouvellement battues agissent à température ordinaire, mais perdent leurs propriétés en quelques minutes ; elles ont besoin d'être chauffées pour redevenir actives.

La limaille de platine fraîchement préparée enflamme un jet d'hydrogène ; elle devient inactive au bout d'une ou deux heures.

L'éponge agit énergiquement, comme l'a montré Dœbereiner, et ne perd ses propriétés que par une exposition de plusieurs jours à l'air ambiant.

La poudre obtenue par réduction du chlorure au moyen du zinc a des qualités analogues à celles de l'éponge, mais les conserve plus longtemps.

Ils rappelaient enfin que les éponges de palladium, rhodium, iridium agissaient à température ordinaire, et l'éponge d'osmium à 40 ou 50°.

Action de la chaleur. — Si certaines modifications physiques du platine ne perdaient que lentement leurs propriétés à température ordinaire ce phénomène était beaucoup plus rapide sous l'influence de la chaleur, et tour à tour Liebig, Gay-Lussac, Berzelius, Zeise, reprenant les études de leurs devanciers, avaient cherché les causes de cette non durabilité.

Liebig, attribuant à une sorte de fusion la rapide diminution de porosité sous l'influence de la chaleur, proposa (*Annales de Poggendorf*, v. XVII, p. 107, année 1829) de répartir le noir de platine dans des corps poreux.

Dœbereiner (*Journal de Chimie pratique*, vol. XVII, p. 158, année 1839, Gmelin, vol. I, p. 482-487, année 1852) fit choix dans ce but des substances poreuses naturelles (écume de mer naturelle ou artificielle, argile, etc.).

Cependant, si ces « corps allumeurs » présentaient une grande supériorité sur l'éponge de platine, leur fonctionnement (qui pouvait être au maximum de deux à trois heures dans la flamme) ne permettait pas de les employer tels quels pour l'allumage automatique.

Application de l'auto-allumage a l'éclairage au gaz

Davy avait signalé dans ses travaux la combustion lente d'hydrogène et d'hydrogène carboné sous l'influence de corps catalytiques

(1) Nous rappellerons qu'on a également fait une lampe sans flamme au moyen d'une spirale de platine chauffée disposée au-dessus d'un morceau de camphre — l'incandescence subsiste tant qu'il y a du camphre.

Dulong et Thénard (*Annales de Chimie et Physique*, XXIII, p. 442) montrèrent que « le gaz hydrogène bicarburé mêlé d'une quantité convenable d'oxygène est complètement comburé par l'éponge de platine à 300° ».

Comme le gaz d'éclairage contient en moyenne 30 à 35 % de CH^4 et 45 à 50 % d'hydrogène, il devait être éminemment propre à réagir sur l'oxygène de l'air en présence de substances catalytiques.

Dans le domaine expérimental, H. Sainte-Claire Deville et Debray l'employèrent pour constituer une lampe sans flamme connue de tous les analystes. — Si après avoir chauffé au rouge un creuset de platine on éteint, il suffit de laisser arriver à nouveau le mélange de gaz et d'air pour voir l'ignition se continuer et le creuset redevenir incandescent — parfois même le mélange gazeux se rallume (*Dictionnaire de Wurtz*, tome I, page 1038).

Principe. — On trouve dans Rosenfeld (1) l'idée pratique généralement appliquée actuellement, d'unir l'éponge de platine (qui rougit sous l'influence d'un mélange d'air et de gaz sans pouvoir l'enflammer) à un fil qui, échauffé par l'éponge, est rapidement amené par le mélange combustible à très haute température et détermine l'inflammation.

Toutefois, c'est seulement depuis six ans que de nombreuses études ayant pour but de remédier à la non durabilité des anciens corps catalytiques ont été entreprises afin d'obtenir une facilité d'allumage comparable à celle de l'électricité.

Deux moyens pouvaient être employés :

Changer la composition chimique des anciens corps allumeurs.

Ou bien laisser cette composition intacte, mais au moyen de dispositifs mécaniques réduire au minimum la durée d'exposition à la chaleur.

Modifications dans la composition chimique des anciens corps allumeurs

Ces corps sont constitués de deux parties :

1° Du noir ou de l'éponge de platine jouissant des propriétés catalytiques.

2° Une matière destinée à empêcher l'agglomération de la précédente que nous appellerons élément supportant.

On pouvait donc opérer de plusieurs façons en :

A. — Eliminant dans les corps de Dœbereiner, au moyen d'agents chimiques convenables, les substances supposées nuisibles.

B. — Modifiant la composition de la partie catalytique.

C. — Modifiant la composition de l'élément supportant.

A. *Elimination des substances supposées nuisibles.* — Lowenberg (2) enlève aux matières poreuses naturelles (amiante, argile, lave, etc.), toute humidité en les exposant à un courant de vapeurs d'acide sulfurique, puis les mélange au noir de platine.

(1) Rosenfeld. — Brevet allemand n° 47128.

(2) Löwenberg. — Brevet français n° 255985 (30 avril 1896).

Perl et Cie (1) lavent les corps allumeurs (à base d'écume de mer) à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer le chlorure de magnésium hygrométrique.

B. *Nouveaux mélanges catalytiques.* — Les éponges de rhodium, iridium, ruthénium possédant des propriétés analogues à celle de platine, et ces métaux ayant des points de fusion bien plus élevés, on a essayé, au moyen de substitutions partielles ou même totales des premiers au second, d'obtenir un mélange catalytique fondant à une température la plus haute possible.

Les formules des mélanges pouvant être variées à l'infini, nous nous bornons à énoncer le principe de formation.

C. *Modifications à la composition de l'Elément supportant.* — Nous laisserons de côté tous ceux des brevets qui se bornent à employer des substances réfractaires naturelles ou artificielles quelconques suivant le principe de Dœbereiner — pour ne citer que ceux mentionnant des corps à fonctions chimiques bien différentes et bien caractérisées.

Canellopoulos et Kratz-Boussac (2) se servent de magnésie pour « disséminer » le noir de platine.

Bohm et Sternberg (3) revendiquent l'emploi de combinaisons réfractaires des oxydes alcalins, alcalino-terreux, terreux et lourds ainsi que les oxydes réfractaires de cette catégorie.

Mengers, Franke et Kurwitz (4) additionnent les sels platiniques ou analogues d'oxydes métalliques (oxyde d'argent ou de cuivre).

Killing (5) sature du fil de coton d'une dissolution d'un sel double de thorium et de platine ou de leurs équivalents, sèche et obtient par calcination un squelette de thorine et du noir de platine.

Pierron (6) fait usage comme élément supportant d'oxydes à fonctions acides (acide titanique, tungstique, vanadique, silicique, niobique, etc.), seuls ou mélangés.

Application des corps allumeurs durables

Une bonne partie des corps précédemment décrits a été lancée dans le commerce, et certains ont déjà donné des résultats.

Grâce à leur emploi, il sera permis de supprimer tous systèmes mécaniques en disposant simplement les corps allumeurs munis de fils, de paillon ou de toile de platine dans la flamme.

Pour les supporter, on peut utiliser un support latéral comme dans le modèle lancé jadis par la maison Serrin, ou la cheminée en verre (7), ou comme

(1) Perl et Cie. — Brevet français n° 279359 (30 juin 1898).

(2) Canellopoulos et Kratz-Boussac. — Brevet français (21 juillet 1896).

(3) Bohm et Sternberg. — Brevet anglais (24 juillet 1896).

(4) Mengers, Franke et Hurwitz. — Brevet français n° 264896 (1er mars 1897).

(5) Killing. — Brevet belge n° 130359 (27 septembre 1897).

(6) Pierron. — Brevet belge n° 134292 (9 mars 1898).

(7) *Journal für Gas Beleuchtung* (8 mai 1897).

le font la plupart des inventeurs un manchon à incandescence.

Il serait illusoire d'espérer des appareils catalytiques une instantanéité d'allumage comparable à celle des lampes électriques [1], puisque, même faisant usage d'une allumette, il faut attendre (pour que la conduite soit purgée et que le gaz combustible arrive), un temps d'autant plus long que le bec sur lequel on opère a été plus longtemps sans fonctionner. Toutefois, le fait d'obtenir la lumière quelques secondes après avoir tourné le robinet, peut être dès maintenant considéré comme une solution élégante et quasi parfaite de l'auto-allumage du gaz.

Dispositifs mécaniques soustrayant le corps catalytique a une action prolongée de la chaleur

Le moyen le plus simple était évidemment d'apporter le corps allumeur, muni de fil de platine, au-dessus du courant de gaz et de l'enlever après allumage, mais l'avantage sur les procédés actuels (avec une allumette ou une flamme d'alcool) eût été insignifiant, aussi y a-t-on renoncé.

On peut classer les appareils proposés en deux catégories :

1° *Appareils automatiques* dans lesquels on se borne à tourner un robinet à gaz — les manœuvres mécaniques s'opérant absolument automatiquement.

2° *Appareils semi-automatiques* dans lesquels c'est l'opérateur lui-même qui soustrait le corps catalytique à l'action de la chaleur.

1° *Appareils automatiques.* — Kent [2] a décrit le premier dispositif qui, repris et modifié par Canellopoulos et Kratz-Boussac [3], servit à constituer l'appareil connu sous le nom de self-allumeur.

Fonctionnement. — En ouvrant le robinet, on dirige le gaz dans un petit bec surmonté d'une pastille catalytique munie de fil de platine.

Une fois l'allumage réalisé, un fil métallique (pyromètre) placé à côté de la flamme, s'allonge sous l'influence de la chaleur, provoquant par une manœuvre de soupape l'ouverture du bec principal qui s'allume, et la fermeture du bec veilleuse.

G. Perl et Cie [4], au lieu de faire déplacer la flamme, enlèvent la pastille qui est disposée à l'extrémité d'une spirale métallique à côté du bec.

Avant l'allumage, elle se trouve dans le jet de gaz; mais la chaleur de la flamme faisant dilater la spirale, l'entraîne au-dessous, dans la partie froide de l'appareil.

Von Vietinghoff Scheel [5] est arrivé au même résultat au moyen d'un autre appareil que l'on place à la partie supérieure des cheminées de becs ordinaires ou à incandescence.

(1) Elle ne se réalise que lorsqu'un bec étant allumé on éteint, on rouvre immédiatement le gaz.

(2) Kent. — Brevet belge n° 117908 (17 octobre 1895).

(3) Canellopoulos et Kratz-Boussac. — Brevet français (19 décembre 1895).

(4) G. Perl et Cie. — Brevet français n° 268509 (7 juillet 1897).

(5) Von Vietinghoff-Scheel. — Brevet belge n° 137985 (20 septembre 1898).

La partie couvrant la cheminée est équilibrée par un contrepoids et mobile autour d'une charnière. Elle se compose d'une plaque en mica percée d'un trou par lequel le gaz est amené sur une pastille munie du fil de platine.

Aussitôt l'allumage produit, l'ensemble se relève, soustrayant la pastille à l'action du courant gazeux chaud.

2° *Appareils semi-automatiques.* — Dans les *robinets self-allumeurs*, l'opérateur fait prendre deux positions au robinet de gaz.

Dans la première, le gaz est dirigé dans une veilleuse analogue à celle du « self-allumeur ». Après allumage, on amène à une seconde position dans laquelle le bec principal, étant ouvert, s'allume, et le bec veilleuse s'éteint.

Parfois, lorsqu'il s'agit de becs situés à une certaine hauteur, on doit tirer une chaînette maintenant le robinet dans la première position ; sitôt le gaz allumé, on lâche, et un ressort amène dans la seconde.

De Romocki et Karl Konig [1] disposent l'allumeur au bout d'une tige longue et flexible.

Quand le robinet est à moitié ouvert, la partie catalytique se trouve au-dessus de la cheminée dans le courant gazeux et détermine l'inflammation.

Ouvrant à fond, un nez dont le robinet est muni vient buter contre la tige, poussant l'allumeur sur le côté dans la partie non chauffée.

Outre ces appareils que nous ne citons qu'à titre d'exemple, il en existe d'autres également très ingénieux, mais, ainsi que nous l'avons dit plus haut, le jour où les pastilles durables auront définitivement fait leurs preuves, les matières allumantes pourront être disposées en permanence dans la flamme, entraînant la suppression complète de tous dispositifs mécaniques.

COULEUR DES PIERRES PRECIEUSES

Par **MM. Wohler** et **von Kraatz.**

(*Tschermaks Petrographische Mittheilungen*).

La belle couleur d'un grand nombre de minéraux et de la plupart des pierres précieuses est difficile à expliquer dans bien des cas.

La matière colorante que renferment ces corps peut être d'origine minérale aussi bien que d'origine organique, mais elle y existe, le plus souvent, en très petite quantité et ne peut être soumise à l'analyse chimique. La couleur jaune, rouge, verte ou brune du zircon est due à la présence d'azote, et le même fait a été constaté pour le quartz enfumé, très fréquemment désigné, mais bien à tort, sous le nom de topaze enfumée. On ne sait pas encore d'une manière bien certaine la cause de la couleur de l'améthyste, mais il est probable qu'elle n'est pas déterminée, comme on l'a cru longtemps, par du sulfocyanure

(1) De Romocki et Karl-Konig. — Brevet belge n° 121000 (18 avril 1898).

ferrique. Dans beaucoup de minéraux, la couleur est due à la présence de chrome.

On sait depuis longtemps que tel est le cas pour certaines variétés du grenat : le spinelle et le diopside. Mais d'autres pierres précieuses encore doivent leur coloration à une teneur en chrome : le spinelle rouge et violet, le rubis, le saphir, l'améthyste d'orient, le zircon vert et la topaze de Villarica, au Brésil. L'analyse chimique a pu déceler la matière colorante de bien d'autres minéraux encore, mais, en ce qui concerne le plus grand nombre des pierres précieuses, les recherches n'ont conduit, jusqu'à présent, à aucun résultat positif, en dehors des cas cités plus haut.

LA PRODUCTION MINÉRALE DE L'ESPAGNE EN 1898

(Engineering and Mining Journal)

L'argent obtenu dans les usines de désargentation ainsi que dans les établissements de Hiendelaendina qui traitent les minerais d'argent proprement dits, est représenté par 114 040 kilos. Ce chiffre ne comprend pas la quantité d'argent exporté à l'état de plomb argentifère, quantité que l'on peut estimer à 115 000 kilos, de sorte que la production totale est de 229 040 kilos. La quantité totale de plomb produit a eté de 193764 tonnes, soit une augmentation de 4548 tonnes sur l'année précédente. La production de 1897 se répartit de la manière suivante : 8500 tonnes ont été consommées par le pays même 175 885 tonnes, ont été exportées à l'état de barres et de saumons, 979 tonnes ont été exportées à l'état de plomb ouvré et 4 400 tonnes sous forme de minerais.

Les minerais de manganèse sont confinés dans le district d'Huelva. La production en est en augmentation. Les exportations ont atteint 138 062 tonnes, dont 126 769 en Belgique, 6 586 en France, 4 179 en Angleterre et 528 en Allemagne. L'augmentation sur l'année 1897 a été de 37 729 tonnes, soit 37,6 pour cent. La production de ces minerais a pris un essor extraordinaire, car, en 1894, elle n'a été que de 7321 tonnes seulement.

La production totale de mercure a atteint 48 722 bouteilles, ce qui représente une diminition de 1361 bouteilles, soit 2,7 pour cent. Cette quantité était composée de 46211 bouteilles des mines d'Almaden, 1450 bouteilles des mines d'El Porvenir, et le reste de plusieurs mines de moindre importance.

Les exportations de cuivre ont été les suivantes, en tonnes :

	1897	1898
Minerais	822 570	912 238
Mattes	15 432	17 269
Précipités	36 055	31 374

La production des mines de Rio Tinto est en légère augmentation ; elle se répartit de la manière suivante : 1 465 380 tonnes de minerais 518 722 tonnes de précipité, 16 024 tonnes de mattes, 444 tonnes de scories, 4 481 tonnes de sulfate. Les mines de Sotiel-Coronada ont produit 31 027 tonnes de minerais et 1 118 tonnes de précipité. Les mines d'Aroma des Asturies ont exporté 102 tonnes de minerais renfermant 10 pour cent de cuivre et 0,6 pour cent de cobalt.

Les exportations de pyrites de fer ont été de 260 076 tonnes, soit une augmentation de 42 471 tonnes. Ces produits provenaient presqu'exclusivement d'Huelva. La société de Rio Tinto a produit 70 814 tonnes de pyrites exemptes de cuivre. La société Aguas Tenidas, antérieurement très importante, n'a rien produit du tout.

Les exportations de zinc métallique et de minerais de zinc sont représentées par 2 170 et 41 040 tonnes, contre 4 551 et 65 333 tonnes, en 1897. On estime la production totale à 90 000 tonnes de blende et de calamine, contre 62 000 tonnes en 1897. Les établissements d'Arnao, les seuls qui existent en Espagne, ont produit 8 500 tonnes de zinc en barres et en feuilles.

La production de sel a été de 495 000 tonnes environ, contre 508 605 tonnes en 1897, et 521 751 tonnes, en 1896. Les exportations ont atteint 219 301 tonnes, soit 16 570 tonnes de moins qu'en 1897. Les principaux centres de production sont Torrevieja, avec 85 000 tonnes, et Ibiza, avec 80 000 tonnes.

Parmi les autres métaux, il convient de mentionner 50 tonnes d'antimoine, et 413 kilos d'or, en barres ou en lingots.

L'EXPOSITION ET LE CONGRÈS DE L'ACÉTYLÈNE A BUDAPEST

(Journal of the Society of Arts).

Une exposition internationale de l'acétylène a été inaugurée, au mois de mai dernier, à Budapest, et, à cette occasion un congrès y a été tenu, pendant cinq jours. L'exposition a été ouverte par le ministre du commerce hongrois, en présence d'un secrétaire d'Etat, d'un conseiller privé et d'un membre de la Chambre des magnats.

Quatre-vingt-six maisons ont pris part à l'exposition, soit vingt-quatre maisons allemandes, dix-sept françaises, vingt-huit austro-hongroises, le reste étant constitué par des firmes anglaises, américaines, hollandaises, italiennes, russes, suédoises, suisses et roumaines. Le jury a également été plus ou moins international, toutes les nations y étant représentées, à l'exception de l'Angleterre. Il a octroyé 22 médailles d'or, 29 médailles d'argent et 18 diplômes, dont un de médaille d'or et deux de médaille d'argent.

A côté de générateurs ordinaires, on pouvait voir un grand nombre d'autres appareils, tels que les épurateurs, dessiccateurs, brûleurs, lampes pour vélocipèdes et voitures, en même temps que des échantillons de matières épurantes, de carbures et des modèles de fours électriques. La plupart du temps,

les générateurs étaient en travail, les lampes étaient allumées, etc., de sorte que le public était à même de juger *de visu* des propriétés de tel ou tel appareil. D'une manière générale, l'exposition a montré que la construction des générateurs et autres appareils a fait de réels progrès depuis l'exposition de 1898, à Berlin.

Toute l'exposition, aussi bien les halles que les jardins, a été éclairée à l'acétylène, et, à cet effet, 2 500 brûleurs ont été installés, consommant environ 150 kilos de carbure de calcium par heure.

En ce qui concerne le congrès, les communications qui y ont été faites consistaient, d'une part, en une série de causeries populaires concernant les propriétés et l'emploi de l'acétylène, et, d'autre part, en communications techniques ayant pour sujet la fabrication du carbure et la construction de générateurs.

L'INDUSTRIE MINIÈRE DE LA RUSSIE

EN 1897.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

La production de l'or avait atteint, en 1897, 2 325 7/8 pouds (1 pouds = 16,38 kg.), soit une augmentation de 2,47 %, sur l'année 1896. Dans certains districts, la production avait augmenté, dans d'autres, elle avait diminué.

La production du platine est en augmentation constante, depuis 1880. En 1897, elle était de 342 pouds.

La Russie a enregistré une production assez forte de mercure, production qui est susceptible de se développer encore. En 1897, elle était représentée par 37 600 pouds, soit une augmentation de 25,3 % sur l'année 1896. Toute cette quantité provient de la fabrique A. Auerbach et Cie, unique établissement de ce genre qui existe en Russie.

La production du cuivre, également en augmentation, avait atteint 374 386 pouds, c'est-à-dire 13 % de plus que l'année précédente. L'augmentation est due aux mines de l'Oural, du Caucase, de l'Altaï et des steppes Kirghizes.

La production du cuivre est susceptible de recevoir un développement énorme. Lorsqu'il y aura des capitaux suffisants, pour exploiter les riches gisements de cuivre de la Russie de l'Asie centrale, l'empire russe dominera le marché du cuivre du monde entier.

L'industrie du fer a également fait de grands progrès.

En 1897, on avait produit, 112 000 000 pouds de fonte, et dans ce chiffre la Finlande n'intervient pas. Ceci représente 15,46 % de plus qu'en 1896.

La production du charbon a atteint l'énorme chiffre de 679 000 000 pouds environ, dont 4 125 000 000 du district de Donetz et 226 000 000 du district du Donibrowo.

Ces deux districts représentent 94 % de la production totale.

La Russie avait produit, en 1897, 93 400 000 pouds de sel.

La production du zinc a subi une diminution — 358 628 pouds.

Les différentes exploitations minières avaient occupé, en 1897, plus de 500 000 personnes, dont 386 000 dans les mines, 89 000 dans l'industrie de l'or et du platine, 13 500 dans l'industrie du naphte et environ 17 000 dans les fabriques de sel.

L'Etat avait tiré, du fait des taxes et des licences, 1 520 300 roubles.

En 1897, 14 nouvelles entreprises minières ont été créées, avec un capital social de 34 400 000 roubles. De ces sociétés nouvelles, 5 vont s'occuper de l'exploitation et du travail de minerais, 1 va exploiter les métaux nobles, 1 la houille et 2 le naphte.

Le gouvernement avait autorisé, en outre, 11 sociétés à augmenter leur capital social de 15 375 000 roubles.

LES CHEMINS DE FER RUSSES

ET LES COMBUSTIBLES LIQUIDES

(*Petroleum Review.*)

Le tableau suivant indique les quantités de combustibles liquides employées par les chemins de fer russes, pendant la période 1886-1895.

Année	Pouds	Tonnes
1886	5 788 505	95 000
1887	6 741 009	110 000
1888	8 707 569	145 000
1889	12 994 112	216 000
1890	17 654 607	290 000
1891	20 393 707	339 000
1892	24 081 668	400 000
1893	27 639 252	460 000
1894	37 303 670	620 000
1895	50 246 071	836 000

LA LAQUE ET SES SOLUTIONS

(*The British Journal of Pharmacy*).

Il est étrange que la littérature ne donne que des renseignements très incomplets sur un produit aussi important que la laque.

La genèse de celle-ci est intimement liée à l'histoire d'un petit insecte. Cet insecte se rencontre en grande quantité sur les branches et les rameaux de certains arbres et il y meurt, après avoir déposé des œufs. Alors, les rameaux se couvrent d'un enduit dû, selon les uns, aux cadavres des insectes femelles se décomposant sur place, provenant, selon les autres, d'une exsudation de l'arbre provoquée par les piqûres des insectes. Ces rameaux sont recueillis et constituent ce que l'on appelle la laque en bâtons (stick-lac). Cette laque débarrassée, par un procédé mécanique, de la matière colorante qui l'accompagne est connue sous le nom de laque sèche (seed-lac) qui constitue le principal ingrédient d'un grand nombre d'anciennes formules de vernis, lorsque l'alcool méthylique n'était pas encore connu.

La laque sèche est placée dans des sacs en toile et exposée à l'action de la chaleur. Lorsqu'elle commence à entrer en fusion, les sacs sont tordus et la laque en sort sous forme de gouttelettes qui, tombant dans l'eau forment la laque en larmes (button-lac).

Etendue sur une surface polie, elle durcit et se prend en écailles : c'est le shellac. Il existe plusieurs variétés de shellac, suivant la transparence et la coloration. La meilleure qualité est d'un rouge orangé et possède la transparence du verre. Les qualités de moindre valeur sont d'un rouge clair, d'un rouge grenat, d'un rouge noir, etc,

Le meilleur dissolvant de la laque est l'alcool méthylique, auquel on ajoute fréquemment de l'essence de pétrole.

Voici deux formules très anciennes, largement employées, il y a plus de cinquante ans.

Shellac	120 parties
Sandaraque.	45 »
Gomme-mastique.	30 »
Ambre	30 »
Résine noire	90 »
Sang-dragon	30 »
Curcuma.	30 »
Gomme-gutte	30 »
Alcool rectifié	1000 »

Agiter de temps en temps jusqu'à complète dissolution et étendre.

Laque sèche (seed lac.). . .	120 parties
Sang-dragon	120 »
Gomme-gutte	120 »
Safran	30 »
Alcool rectifié.	1000 »

Exposer dans un endroit chaud, agiter de temps en temps et filtrer.

L'INFLUENCE DU PETROLE
SUR LES PÊCHERIES DU VOLGA

(*Petroleum Review.*)

A la suite de nombreuses expériences, le professeur Kloppen estime que le pétrole déversé dans les eaux du Volga produit sur les prêcheries des effets désastreux. L'huile brute, les résidus et les huiles lampantes constituent un poison violent pour les poissons. Et, à ce point de vue, les poissons de grande taille sont atteints au même titre que les plus petits. Malheureusement, le mal va sans cesse en augmentant, car, tandis qu'en 1887 les eaux du Volga ont été souillées par 20 000 tonnes d'huile, ce chiffre avait atteint, en 1889, près de 40 000 tonnes. La présence de pétrole dans les eaux du Volga a encore un autre effet mauvais, au point de vue de la culture des poissons, en ce sens qu'il tue tous les insectes qui fourmillent près de la surface de l'eau et qui constituent un facteur important pour l'alimentation du poisson. Aussi, le professeur Kloppen est-il d'avis qu'il faut prendre des mesures énergiques pour empêcher la contamination des eaux du Volga par le pétrole.

METAUX PRODUITS AUX ETATS-UNIS

	1897		1898	
	Tonnes	Prix du kilog. en francs	Tonnes	Prix du (kilog.) en francs
Aluminium (Kg.)	1.814.388	4	2.358.705	3.75
Antimoine. . .	680	0.80	907	0.90
Cuivre	227.420	1.20	243 083	1.30
Ferromanganèse.	176.474	0.23	217,189	0.25
Ferromolybdène.	»	»	»	0.55
Or . . . (Kg.)	89.092	3500	97.933	3500
Fer	9.630.649	0.05	11.745.128	0.05
Iridum	»	»	»	»
Plomb	179.369	0.40	207.271	0.45
Molybdène. . .	»	»	4.332	14
Nickel . . (Kg.)	15.286	3.60	5.055	3.60
Platine . . (Kg.)	6	2000	9.3	2060
Mercure . . .	905	5.10	1.058	5.30
Argent . . (Kg.)	1.756.004	100	1.827.723	98.60
Tungstène. . .	»	»	15.059	15
Zinc	91.070	0.47	103,514	0.51

Dans le tableau ci-dessus ne sont pas comptés les métaux extraits de minerais importés.

(*Eng. and Mining Journal*).

METAUX EXTRAITS AUX ETATS-UNIS
DE MINERAIS IMPORTÉS

	1897		1898	
	kilogr.	Prix du kilog en francs	kilogr.	Prix du (kilog.) en francs
Cuivre	12.219.112	1.20	16.354.600	1.30
Or.	18.195	3500	33.142	3500
Plomb	83.568 000	0.44	80.929.874	0 44
Nickel	1.859.000	3.60	3.233.142	3 60
Argent	1.250.934	98.60	1.237.560	98.60

(*Eng. and Mining Journal*).

LES PYRITES DE FER
DE TERRE-NEUVE

(*Eugineering and Mining Journal*).

La principale mine de pyrite, actuellement exploitée par la Pyrites Company, Ltd., de Londres, est située dans l'île de Pilley, baie de Notre-Dame. Depuis huit ans, les pyrites extraites sont régulièrement exportées aux Etats-Unis. En 1878, ces exportations ont atteint 32 479 tonnes, dont 25 958 tonnes en blocs et 6 251 en poussière plus ou moins fine. La plus forte teneur en soufre constatée a été de 52,34 pour cent, pour les blocs, et de 51,38 pour cent, pour la poussière ; la plus basse teneur a été de 50,96, et respectivement de 49,86 pour cent. Ces pyrites sont entièrement exemptes d'arsenic et d'autres corps nuisibles, et elles brûlent avec une facilité remarquable. Les résidus, renfermant moins de 1 pour cent de soufre, constituent des produits d'une valeur commerciale considérable.

Malgré des recherches actives, aucun gisement nouveau de pyrite de fer n'a été trouvé jusqu'à présent, dans ce pays.

LA FUMIGATION DES ARBRES
AU MOYEN D'ACIDE CYANHYDRIQUE

(Standard Agricultur. Reports.)

La fumigation au moyen d'acide cyanhydrique gazeux a été faite, aux Etats-Unis, pour débarrasser les arbres fruitiers des insectes qui les infestent.

Ce procédé est très efficace ; tous les insectes, y compris la larve de San-José, sont détruits, sans que les fruits et les feuilles aient à souffrir, si, bien entendu, la fumigation est bien conduite. Le professeur Johnstone, entomologiste américain, estime qu'il suffit d'employer par pied carré, pour obtenir de bons résultats, 0,2 gr. de cyanure de potassium, que l'on décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique dilué. L'acide pur est versé dans un grand vase, on l'additionne ensuite d'eau et ce n'est qu'en dernier lieu qu'on y projette le cyanure. Ces différents produits doivent être aussi purs que possible, de peur qu'on ne s'expose à des mécomptes. Ici, précaution importante à observer : la fumigation ne doit être opérée que la nuit, ou, tout au plus, pendant les jours couverts, mais jamais au soleil.

BIBLIOGRAPHIE

Les sources bibliographiques des sciences chimiques, par Jules Garçon, Lauréat du grand prix décennal Daniel Dollfus de la Société industrielle de Mulhouse, etc., prix : 1 fr. 25.

Sommaire. — *Introduction :* Le mouvement bibliographique aux Etats-Unis. — 1re Partie : Bibliographies générales et bibliographies nationales. — 2e Partie : Bibliographies de sciences et de technologie. — 3e Partie : Bibliographies générales de chimie. — 4e Partie : Bibliographies de sujets spéciaux de chimie. — 5e Partie : Répertoires de périodiques. — 6e Partie : Catalogues de bibliothèques. Prière d'adresser les demandes, 40 bis, rue Fabert, Paris.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. Bernthsen, directeur scientifique de la Société « Badische anilin-und soda fabrik », ancien professeur à l'université de Heidelberg. Traduction française par M. Choffel et E. Suais, chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirier. Un vol. gr. in. de 500 pages. Librairie polytechnique, Ch. Béranger, 15, rne des Saints-Pères.

Le traité de chimie organique de A. Bernthsen a obtenu dans les pays de langue allemande, puis en Russie, en Angleterre, en Italie, pays où il a été traduit, un succès qui a été toujours en augmentant. La traduction française de cet ouvrage sera, pensons-nous, accueillie avec une égale faveur, car ce traité ne fera double emploi avec aucun de ceux publiés en France jusqu'à ce jour. Il s'en différencie, en effet, parce qu'il est composé non pas en vue des exigences d'un programme d'examen, mais bien pour donner une idée complète du développement actuel de la chimie organique. Toutes les matières concernant cette partie de la science y étant traitées, on y trouve, en nombre considérable, des renseignements qu'on ne trouverait dans aucun autre ouvrage français du même format. En outre, il contient plus de 1 200 renvois bibliographiques qui ont été ramenés, pour la plus grande partie, aux publications françaises et permettent de se documenter rapidement sur les sujets qui n'ont pu être traités que sommairement vu le petit volume de l'ouvrage.

Ainsi, à cause du point de vue absolument général sous lequel il est composé, à cause de la parfaite ordonnance des matières traitées et grâce aux renseignements bibliographiques qu'il contient, ce livre pourra se trouver utilement aussi bien dans les mains de l'élève, au début de ses études, que dans le laboratoire du praticien ou sur le bureau du professeur qui pourra le prendre comme guide, quel que soit d'ailleurs le degré de son enseignement.

Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der Acetylen-Industrie, par le Dr Franz Peters. — 1 vol., avec 63 figures dans le texte. — Stuttgart, Arnold Bergsträsser Verlagsbuchhandlung.

Les recherches relatives à l'électrochimie, et spécialement à l'industrie du carbure de calcium et de l'acétylène, se sont multipliées, dans ces derniers temps, à tel point qu'il devient difficile de les suivre d'une façon complète et méthodique. Les résultats de ces études sont, en effet, disséminés dans un grand nombre de publications d'un caractère plus ou moins général, en sorte que la bibliographie de ces questions est extrêmement diffuse.

Le Dr Franz Peters a réussi à les condenser dans un petit volume que tous les électrochimistes voudront avoir entre leurs mains. L'auteur a pris à tâche de résumer en 400 pages, d'une façon lumineuse et complète, la matière de travaux dont la publication intégrale exigerait un nombre considéble de volumes. Brevets, études techniques, nouvelles méthodes et nouveaux procédés industriels se trouvent exposés succinctement, mais sans omission d'aucun détail essentiel. En outre, pour compléter sa nomenclature, l'auteur a soigneusement indiqué, dans chaque cas, la source bibliographique originale, en sorte que les recherches deviennent extrêmement simples.

L'ouvrage est divisé en huit parties principales traitant séparément : 1° des diverses sources d'électricité ; 2° de l'électrochimie inorganique (carbure de calcium, acétylène, chlore, chlorates, hypochlorites, alcalis, etc.) ; 3° de l'électrochimie organique ; 4° des appareils électrolytiques ; 5° de la pyroélectrochimie ; 6° de la préparation électromagnétique des minerais. La 7e partie est formée d'un répertoire bibliographique, et la 8e est un supplément mis à jour à la date de publication du volume.

Ayant eu personnellement à nous servir de ce petit volume, nous n'avons jamais éprouvé la moindre difficulté à y trouver immédiatement les descriptions de procédés ou les renvois bibliographiques qui nous intéressaient. Nous ne saurions en recommander trop vivement l'usage à tous ceux qu'intéressent les questions électrochimiques à l'ordre du jour.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière Frères.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière Frères.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1899).

TABLE DES AUTEURS